

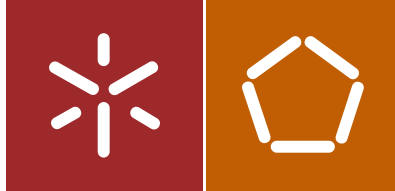
Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cibeli Navarro Belletti Garcia

Estudo da utilização da microscopia eletrónica de varrimento em materiais com aplicações emergentes em nanotecnologia - caso particular de filmes finos de ZnO para aplicação em sistemas fotovoltaicos

Cibeli Navarro Belletti Garcia

Estudo da utilização da microscopia eletrónica de varrimento em materiais com aplicações emergentes em nanotecnologia - caso particular de filmes finos de ZnO para aplicação em sistemas fotovoltaicos



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cibeli Navarro Belletti Garcia

Estudo da utilização da microscopia eletrónica
de varrimento em materiais com aplicações
emergentes em nanotecnologia - caso
particular de filmes finos de ZnO para
aplicação em sistemas fotovoltaicos

Tese de Doutoramento
Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

e co-orientação da
Doutora Edith Ariza Avila

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmando que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 22 de Dezembro de 2016

Nome completo: CIBELI NAVARRO BELLETTI GARCIA

Assinatura:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'C. Garcia', is written over a horizontal line.

“A natureza neutra da Ciência está em validar
relações empíricas entre fenómenos ou variáveis
e, para fazer isso exige que o fenómeno seja de
natureza a ser observado, manipulado e medido”

(J.Eduardo Carvalho).

À Gabriela

Ao Eurico

À Maria Clara

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho apenas foi possível devido à contribuição de várias pessoas que, de forma direta ou indireta, me ajudaram a atingir esta meta, e às quais passo a agradecer:

Ao meu orientador Carlos José Macedo Tavares, pela sua presença excecional ao longo do trabalho e acompanhamento, mas também por toda a ajuda nas dificuldades enfrentadas neste trabalho. Agradeço-lhe sinceramente a oportunidade que me concedeu ao propor-me a doutoramento sob sua orientação. Seus ensinamentos e persistência, tal como o seu conhecimento científico, tiveram importância vital para que este trabalho fosse concretizado.

À Edith Ariza, coorientadora deste trabalho e a pessoa que me ensinou a trabalhar no microscópio eletrónico de varrimento. Agradeço-lhe todo o apoio prestado e a objetividade que sempre mantém nas discussões e sugestões que faz. As excelentes condições do centro que gere (SEMAT/UM) foram também essenciais à realização deste trabalho.

À Professora Ana Maria Pinto, diretora do Programa Doutoral em Engenharia de Materiais da Universidade do Minho, por toda atenção que demonstrou relativamente às propinas.

Ao Patrick Villechaise, pela ajuda fundamental nas análises por EBSD.

À Professora Fátima Cerqueira por toda a disponibilidade e paciência demonstrada ao longo da realização dos testes de condutividade e efeito de Hall. É com carinho que lhe agradeço ainda toda a preocupação demonstrada ao longo da realização do trabalho.

Ao Professor Luís Rebouta a disponibilidade demonstrada na realização dos ensaios de caracterização ótica (NIR) e por ter realizado as simulações por SCOUT.

Ao meu amigo Doutor Stanislav Ferdov pela preocupação e pertinência, sobretudo nas questões práticas envolvidas no desenvolvimento do trabalho.

Ao Rui Rocha pelo apoio motivacional e pelo empréstimo de livros fundamentais para este trabalho.

À Professora Sandra Carvalho e a todo o seu grupo de investigação por terem sido a parte “doce” do meu trabalho.

Às amigas do berço por terem levado com tantas lamúrias e mesmo assim não deixaram de querer a minha companhia.

À minha Mãe Maria Clara, por ser a pessoa a quem eu mais admiro e a quem eu tento me espelhar, pelo apoio incondicional, pela paciência, enfim, por tudo o que representa na minha vida.

À minha filha Gabriela e ao meu marido Eurico que são a razão da minha vida!

Este trabalho de Doutoramento foi realizado no âmbito do projeto da Rede Nacional de Microscopia Eletrónica (REDE/1511/RME/2005) da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Agradeço à Universidade do Minho o apoio financeiro através da Bolsa de Doutoramento.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos e estudados filmes de ZnO:Al para aplicações como elétrodos transparentes em sistemas fotovoltaicos. Devido às suas excelentes propriedades óticas e elétricas, boa estabilidade química, abundância na natureza, baixo custo de produção e da não toxicidade, os filmes de ZnO:Al têm sido muito estudados para aplicações como elétrodos transparentes em vários sistemas de células solares.

Os filmes foram produzidos por deposição física na fase de vapor, mais concretamente pela técnica de pulverização catódica por magnetron. Foram variados os seguintes parâmetros de deposição: o tempo, a aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato e a temperatura do substrato. Os filmes foram analisados pelas seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varrimento (MEV) com difração de elétrons retrodifundidos (EBSD), difração de raios X (XRD), espectrofotometria ótica na região UV-Vis e NIR, condutividade elétrica pelo método de Van der Pauw e efeito de Hall e testes mecânicos de nanoindentação.

Como um dos pontos fundamentais deste trabalho foi a utilização da técnica de MEV e a aplicação do sistema EBSD para a análise da morfologia e da microestrutura, os filmes tiveram de ser produzidos durante um período mais longo com o objetivo de terem uma espessura de $\sim 2 \mu\text{m}$ (relativamente ao usualmente utilizado para elétrodos: 200 nm) e com desenvolvimento de um maior tamanho de grão cristalino. Para a obtenção de informação da estrutura cristalina de um determinado grão é necessário que o volume de material onde tem origem o sinal EBSD detetado seja menor do que esse grão. Caso contrário, há uma integração de um conjunto de grãos (incluindo suas fronteiras), inibindo assim a resolução do padrão de indexação obtido.

Com a instalação de um laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais na Universidade do Minho (SEMAT/UM), que possui um microscópio eletrônico de varrimento de elevada resolução com um sistema de EBSD integrado, surgiu a motivação para a realização do estudo da textura e da cristalografia dos filmes de ZnO:Al, através da utilização desta técnica. A técnica de EBSD constitui uma novidade enquanto facilidade experimental no país e tem vindo a fomentar o interesse na sua utilização por parte dos investigadores na área da ciência e engenharia dos materiais.

Com este trabalho de doutoramento, conseguiu-se obter filmes de ZnO:Al com boas propriedades elétricas e óticas atingindo valores de condutividade elétrica de $1618,4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ e transmitância média (entre 550 – 750 nm) de 75,6 %. Estes filmes apresentaram crescimento

preferencial segundo o plano (100) de acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de EBSD e DRX.

Foram produzidos um total de 32 filmes de ZnO:Al em substrato de vidro, embora nem todos tenham sido analisados pelas mesmas técnicas de caracterização devido a algumas circunstâncias, tais como, a inviabilidade na preparação das amostras, ou a falta de uma reposta coerente dos resultados obtidos pela técnica de medição. Estas circunstâncias estão relacionadas com as propriedades morfológicas e estruturais dos filmes, onde uma superfície irregular (com defeitos pontuais e heterogeneidade na espessura), ausência de orientação preferencial verificada no crescimento de grão e heterogeneidade no tamanho de grão, tornaram inviáveis a aplicação de técnicas de análises, em particular a EBSD, espectrofotometria próximo ao infravermelho e condutividade pela técnica de efeito de Hall.

ABSTRACT

In this work it was produced and studied ZnO:Al films for tentative applications as transparent electrodes in photovoltaic systems. Due to its excellent optical and electrical properties, good chemical stability, abundance in nature, low production cost and non-toxicity, the ZnO:Al films have been widely studied for applications such as transparent electrodes in various types of solar cells.

These films were produced by physical vapor phase deposition, more particularly by technique sputtering magnetron. For this study, the following deposition process parameters were varied: time, negative potential (bias) to the substrate holder and the substrate temperature. The films were analyzed by the following characterization techniques: scanning electron microscopy (SEM) with electro backscattered diffraction (EBSD), X-ray diffraction (XRD), optical spectrophotometry in the UV-Vis region and NIR, electrical conductivity using the Van der-Pauw method and Hall effect, and mechanical nanoindentation tests.

As one of key points of this work was focused on using the SEM technique and application of the EBSD system for analyzing the morphology and microstructure of the films, these had to be produced during a longer period in order to have a sufficient thickness of $\sim 2\mu\text{m}$ (relative to the commonly used electrodes: 200 nm) and development of a large crystalline grain size. To obtain information about the crystal structure of a given grain it is necessary that the volume of material which originates from the EBSD detected signal is less than this grain. Otherwise, there is an integration of a number of grains (including its boundaries), thereby inhibiting the indexing resolution of the obtained pattern.

With the installation of a Materials Characterization Service laboratory at the University of Minho (SEMAT/UMA), which has a high-resolution scanning electronic microscope with an integrated EBSD system, came the motivation to carry out the texture study and crystallography of the ZnO:Al films, by using this technique. The EBSD technique is new as an experimental facility in the country and researchers in the field of materials science and engineering have been promoting the interest in its use.

With this PhD work, it was possible to produce ZnO:Al films on glass substrates with good electrical and optical properties, reaching electrical conductivity values of $1618.4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ allied

with an average transmittance (between 550-750 nm) of 75.6% . These films showed preferential growth on the plane (100) in accordance with the results obtained by EBSD and XRD techniques.

A total of 32 ZnO:Al films on glass substrates were produced, although not all have been analysed by the same characterization techniques due to some circumstances, such as the impracticability in sample preparation or the lack of a coherent response within the results obtained by the measurement technique. These conditions are related to the morphological and structural properties of the films, where an uneven surface (with point defects and heterogeneity in thickness), no preferred orientation seen in grain growth and heterogeneity in grain size, made unviable the application of analytical techniques, in particular EBSD, near infrared spectrophotometry and electrical conductivity measurement by the Hall-effect technique.

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1 - Configuração das bandas de energia dos diferentes tipos de materiais: (a) condutores, (b) isolantes, (c) semicondutores. Adaptado de [2].	5
Figura 2 - Estrutura da célula solar CIGS. Adaptado de [19,20].	8
Figura 3 – Representação esquemática de uma estrutura hexagonal de ZnO do tipo wurtzite. A célula unitária está representada por “wireframe” vermelha. As esferas maiores cinzentas representam os átomos de oxigênio e as esferas menores de cor vermelha, os átomos de zinco. Adaptado de [37].	11
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura Wurtzite do ZnO contendo os parâmetros de rede constantes a no plano basal e c na direção basal. O parâmetro u é expresso como o comprimento de ligação ou a distância entre o vizinho mais próximo b dividido por c (para um cristal ideal, esta razão tem um valor de 0,375). Os ângulos de ligação estão representados por α e β (com um valor de $109,7^\circ$ para um cristal ideal). Imagem extraída de [32].	11
Figura 5 - Esquema da estrutura cristalina do ZnO dopado com Al. Adaptado de [39].	13
Figura 6 – Gráfico da transmitância e refletância de um filme de ZnO:Al obtido através da utilização de um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC, localizado no departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Gualtar.	16
Figura 7 - Sistema de coordenadas para a célula hexagonal. Adaptado de [69].	28
Figura 8 - Esquema de eixos e representação da direção A na estrutura hexagonal. Adaptado de [69].	29
Figura 9 - Plano basal (cor de rosa) e plano prismático tipo I (verde). Adaptado de [69].	30
Figura 10 - Plano prismático tipo II (azul) Adaptado de [69].	31
Figura 11 - Plano piramidal tipo I (amarelo). Adaptado de [69].	31
Figura 12 - Plano piramidal tipo II (cinza). Adaptado de [69].	32
Figura 13 – (a) Ilustração representativa do processo de laminação [72]. (b) Relação entre o sistema de coordenadas XYZ (ou RD, TD, ND para uma amostra laminada). Adaptado de [71].	33
Figura 14 – Definição da orientação de um sistema de coordenadas, seguindo a interpretação convencional dos ângulos de Euler φ_1 , ϕ , φ_2 . Adaptado de [70,71].	34

Capítulo 2

Figura 15 – Esquema representativo que ilustra o princípio de funcionamento do processo de pulverização catódica. Adaptado de [77].	36
Figura 16 - Representação esquemática dos fenómenos que ocorrem na pulverização catódica por magnetron: 1 – Superfície do átomo ejetado do alvo; 2 – iões de árgon acelerados ao alvo; 3 – revestimento; 4 – campo elétrico; 5 – campo magnético; 6 – alvo; 7 – íman. Adaptado de [84].	38

Figura 17- (a) Erosão do alvo (perfil de profundidade) para diferentes processos analisados durante a utilização completa do alvo; (b) Imagem do alvo erodido (a seta indica o tamanho e a direção do perfil das medições) [85].	39
--	----

Capítulo 3

Figura 18 - Mecanismos de crescimento do filme: (a) em ilha; (b) em camadas; (c) em ilha conjugado com o crescimento em camada (Stranski-Krastanov). As esferas pretas caracterizam o crescimento em ilhas e as esferas cinzas caracterizam o crescimento em camada. Adaptado de [78].	43
Figura 19 – Micrografia da superfície do filme de ZnO:Al (obtida pelo microscópio eletrônico de varrimento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)) evidenciando o crescimento tridimensional do filme.	44
Figura 20 - Uma possível seção ($1\bar{1}0$) a partir do gráfico γ de um cristal CFC. Adaptado de [93,95].	46

Capítulo 4

Figura 21 – Esquema representativo do Microscópio eletrônico de varrimento.	50
Figura 22- Diferentes tipos de sinais provenientes de diferentes volumes de interação. Adaptado de [102].	51
Figura 23 – Micrografia obtida com o detetor de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD), evidenciando a topografia característica de uma amostra de Si.	53
Figura 24 – Representação do coeficiente de retrodifusão em função do número atômico (Z) (a) e em função do ângulo de incidência θ (b).	54
Figura 25 - Gráficos polares da emissão de ER nas situações de incidência normal (a) e incidência segundo um ângulo α (b). Adaptado de [1].	55
Figura 26 - A profundidade de penetração de um feixe de elétrons numa rede cristalina varia com a orientação relativamente ao cristal, dando origem ao efeito de channeling. Adaptado de [1,104].	55
Figura 27 - Imagens obtidas por MEV de uma amostra padrão de Estanho em Carbono, nos modos SE - elétrons secundários (a) e ER – elétrons retrodifundidos (b).	56
Figura 28 – Representação dos elementos geométricos que caracterizam o sistema EBSD relativamente à amostra. Adaptado de [72].	58
Figura 29 – Esquema dos cones de difração em relação ao plano de reflexão, a amostra e a tela de fósforo. Adaptado de [70].	59
Figura 30 - Padrão de Kikuchi obtido numa amostra de filme de ZnO:Al	60
Figura 31 – Representação do espaço da imagem (esquerda) e espaço de Hough (direita). Adaptado de [1].	61
Figura 32 – Esquema representativo da condição imposta para que ocorra a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d. Interação do feixe com a amostra de forma construtiva. Adaptado de [83].	65
Figura 33 - Esquema simplificado ilustrando os principais processos de interação da luz com a matéria sólida. Adaptado de [112].	67

Figura 34 – Imagem da montagem das 4 pontas sobre a superfície do filme para a medição da resistência elétrica na configuração de Van der Pauw.	70
Figura 35 - Configuração de Van der Pauw utilizada para determinar a resistência elétrica característica, RA. Adaptado de [6,120].....	71
Figura 36 - Configuração de Van der Pauw utilizada para determinar a resistência elétrica característica, RB. Adaptado de [6,120].....	71
Figura 37 - Geometria das amostras e ilustração da aplicação dos contatos usados na técnica de Van der Pauw. Adaptado de [122].....	72
Figura 38 - Ilustração do Efeito de Hall: (a) – portadores de carga positivos; (b) – portadores de carga negativos. Adaptado de [6,81].....	73
Figura 39 – Geometria de quatro pontas utilizada para a obtenção da voltagem de Hall. Adaptado de [6,124].	76
Figura 40 - Diagrama de funcionamento de um nanoindentador. Adaptado de [125].....	77
Figura 41 - Curva de carga e descarga obtido durante um ensaio dinâmico de dureza realizado para um filme de ZnO:Al.	78

Capítulo 5

Figura 42 - Esquema representativo do crescimento do filme de acordo com o sistema de referências por EBSD. ...	83
Figura 43 – Configuração do sistema de análise EBSD.	83
Figura 44 - Imagem obtida por MEV da superfície do filme de uma amostra de ZnO:Al, evidenciando a rugosidade superficial.	83
Figura 45 – Exemplo de um mapa de difração com fraca qualidade, obtido por análise EBSD de uma superfície rugosa de um filme de ZnO:Al como depositado (sem preparação específica da superfície). Este mapa corresponde a uma superfície de 5 $\mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ (com grelhas de digitalização hexagonal), com um passo de 10 nm e uma tensão de aceleração de 20 kV.....	85
Figura 46 - Imagem obtida por MEV (<i>NanoSEM - FEI Nova 200 - FEG/SEM</i>) de uma indentação do tipo Berkovich sobre a superfície de um filme de ZnO:Al.	88
Figura 47 - Nanodurímetro“MicroMaterials Nanotest” pertencente ao laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – pólo de Azurém - Guimarães.....	88

Capítulo 6

Figura 48 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e bias variável.....	91
Figura 49 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 30 minutos e bias variável.....	93
Figura 50 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e bias variável.....	95

Figura 51 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e bias variável.	97
Figura 52 – Comparação da morfologia das seções de corte obtidas pelos filmes de ZnO:Al depositados durante 15, 45 e 60 minutos e com bias variável entre 0 V e 50 V.	98
Figura 53 - Formação das colunas com diferentes larguras: (a) fase inicial do crescimento (formação de ilhas); (b) crescimento inicial das colunas (preferencialmente na parte superior das ilhas); (c) efeito sombra que se apresenta nas colunas em plena formação (geralmente em colunas de menor largura do que as vizinhas de maior largura); (d) a taxa de crescimento lateral similar das duas colunas vizinhas; (e) Taxa de crescimento lateral aumentada pela difusão adatomica influenciada pela maior energia de incidência. Adaptado de [87].	99
Figura 54 - Desenho esquemático da estrutura de filmes depositados a baixa temperatura (T. ambiente da câmara de deposição) sem aplicação do bias (esquerda) e com aplicação do bias (direita). Adaptado de [90].	100
Figura 55 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e bias variável.	102
Figura 56 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e bias variável.	103
Figura 57 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e bias variável.	104
Figura 58 – Micrografias da seção de corte (transversal ao crescimento do filme), evidenciando a microestrutura da evolução dos grãos de filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente (a) e à temperatura de 250 °C (b).	105
Figura 59 – Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), porosidades (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas).	107
Figura 60 - Mapa IPF sobreposto ao mapa IQ evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] relativamente à direção normal à superfície (esquerda) verificado com o triângulo de código de cores (direita).	108
Figura 61 – Figura de polos contínua para as direções cristalográficas [0001], $[10\bar{1}0]$, $[10\bar{1}1]$ e $[10\bar{1}2]$	108
Figura 62 – Mapa da direção do cristal sobreposto ao mapa IQ mostrando a orientação preferencial dos grãos segundo as direções [0001] e $[2\bar{1}\bar{1}0]$, com diferentes ângulos de tolerância (esquerda) e respectiva legenda (direita) com a fração (em percentagem) das orientações preferenciais dos grãos com diferentes ângulos de tolerância.	109
Figura 63 – Mapa da desorientação média do grão (em graus) com ângulo de tolerância pré-definido de 5°, evidenciando que o ângulo de desorientação é menor que 2°.	110
Figura 64 – Mapa representativo da distribuição do tamanho de grãos (esquerda) e distribuição estatística do tamanho de grãos (direita).	111
Figura 65 – Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas pretas), grãos individuais (escala de cinzas) que crescem segundo uma estrutura colunar e uma fina camada sem padrão de difração junto da interface entre o filme e o substrato (retângulo vermelho).	112

Figura 66 – Mapa IPF sobreposto ao mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas pretas) e a textura cristalográfica de acordo com a direção normal da amostra correspondendo esta à direção lateral da superfície do filme.	112
Figura 67 - Imagem da seção de corte dos filmes de ZnO:Al (amostras 30, 19 e 22 da Tabela 7, respetivamente).	114
Figura 68 - Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), defeitos na estrutura ou grão de tamanho inferior a 50 nm (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas) de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos.	115
Figura 69- Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] relativamente à direção normal à superfície de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos.	116
Figura 70 – Mapas de tamanho de grão (em μm) da superfície de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15; (b) 45; (c) 60 minutos e respetivos gráficos com a distribuição estatística do tamanho de grão relativamente a cada mapa obtido: (d) 15 min; (e) 45 min; (f) 60 min.	117
Figura 71 - Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), defeitos na estrutura ou grãos de tamanho inferior a 50 nm (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas) de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (esquerda) e à temperatura ambiente (direita).	118
Figura 72 - Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial de grãos na superfície de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (esquerda) e a temperatura ambiente (direita).	119
Figura 73 - Difração de raios X em modo de geometria assimétrica (varrimentos α -2 θ).	121
Figura 74 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	123
Figura 75 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 30 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	125
Figura 76 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	126
Figura 77 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	128
Figura 78 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 15 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	131
Figura 79 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 45 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	133
Figura 80 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	134
Figura 81 - Esquema representativo do crescimento dos filmes de ZnO:Al segundo o eixo c.	135
Figura 82 - Difratogramas dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	136

Figura 83 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos.	138
Figura 84 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 30 minutos.	139
Figura 85 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos.	140
Figura 86 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 60 minutos.	141
Figura 87 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos: (a) bias = 0 V, (b) bias = 25 V, (c) bias = 50 V.	142
Figura 88 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos: (a) bias = 0 V, (b) bias = 25 V, (c) bias = 50 V.	144
Figura 89 - Espectros do índice de refração e do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 (a) e 45 (b) minutos com diferentes aplicações de Bias.	146
Figura 90 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 15 minutos.	148
Figura 91 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 45 minutos.	149
Figura 92 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 60 minutos.	150
Figura 93 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos do filme depositado a 250 °C com aplicação do potencial bias ao substrato com valor de 75 V, durante: (a) 15 minutos, (b) 45 minutos, (c) 60 minutos.	151
Figura 94 - Espectros do índice de refração e do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura de 250 °C durante 15, 45 e 60 minutos com aplicações de Bias = 75 V.	153
Figura 95 - Resultados do valor da condutividade elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, comparando o efeito da aplicação do potencial negativo – bias – ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) e o tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos).	157
Figura 96 - Resultados do valor da concentração (gráficos à esquerda) e da mobilidade (gráficos à direita) dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, comparando o efeito da aplicação do potencial negativo – bias – ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) e o tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos).	159
Figura 97 - Resultados do valor da condutividade elétrica (gráfico à esquerda) e da concentração e mobilidade (gráfico à direita) dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al depositados à de 250 °C, em função do tempo de deposição.	161

Figura 98 – Variação da nanodureza e do módulo de Young em função da variação da aplicação do bias ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) dos filmes depositados à temperatura ambiente.	163
Figura 99 – Resultados da nanodureza (gráfico à esquerda) e do módulo de Young (gráfico à direita) comparando a influência da temperatura de deposição em função da espessura dos filmes de ZnO:Al.	164

Capítulo 7

Figura 100 - Morfologia da superfície e da seção de corte dos filmes de ZnO:Al, evidenciando a influência do tempo de deposição. Filmes depositados à temperatura ambiente com bias = 0 V e tempo de deposição = 15 ((A)e(C)) e 45 minutos ((B) e (D)).	165
Figura 101 - Morfologia dos filmes de ZnO:Al evidenciando a influência da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato. (filmes depositados à temperatura ambiente com tempo de deposição = 45 minutos).	166
Figura 102 - Morfologia dos filmes de ZnO:Al evidenciando a influência da aplicação da temperatura ao substrato. Filmes depositados à temperatura ambiente (A) e a 250 °C (B) com tempo de deposição = 45 minutos e sem aplicação do potencial negativo ao substrato).	167
Figura 103 – Micrografias da seção de corte (transversal ao crescimento do filme), evidenciando a influência da aplicação da temperatura ao substrato. Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente (a) e à temperatura de 250 °C (b); tempo de deposição de 60 minutos e aplicação do bias ao substrato de 50 V).	167
Figura 104- Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] demonstrando que os filmes apresentam elevada textura no plano basal. (filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).	168
Figura 105- Difratoograma obtido por DRX evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo o plano (002) demonstrando que os filmes apresentam elevada textura no plano basal. (filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).	169
Figura 106 – Mapa demonstrativo do tamanho de grãos da superfície de filmes de ZnO:Al evidenciando a influência do tempo de deposição. (filmes depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).	170
Figura 107 - Mapa IPF evidenciando a influência da temperatura de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (A) e a temperatura ambiente (B) (filmes depositados durante 60 minutos com bias = 50 V).	171
Figura 108 - Difratoograma obtido por DRX evidenciando a influência da temperatura de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al (filmes depositados durante 60 minutos com bias = 50 V).	171
Figura 109 – Resultados da transmitância e da condutividade elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente evidenciando a influência do tempo de deposição e da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato.	173
Figura 110 – Filme de ZnO:Al depositado à temperatura ambiente durante 60 minutos e com uma aplicação do potencial bias ao substrato de 100 V demonstrando: (A) o difratograma onde mostra o crescimento	

preferencial dos grãos segundo os planos (100), (101) e (110), (B) a morfologia superficial obtida por estes parâmetros de deposição, indicando degradação, (C) um esquema representativo deste tipo de crescimento de grão, evidenciando a posição do eixo ótico paralela ao substrato.....	174
Figura 111 – Espectros de transmitância evidenciando a influência do tempo de deposição dos filmes de ZnO:Al (A) depositado à temperatura ambiente e (B) à 250 °C, durante 15 e 60 minutos e com uma aplicação do potencial bias ao substrato de 50 V.....	175
Figura 112 - Influência da temperatura do substrato e do tempo de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos com aplicação do potencial bias ao substrato de 75 V: (A) condutividade, (B) concentração de portadores, (C) mobilidade dos portadores de carga.	177
Figura 113 - Difrátogramas de raios X evidenciando a influência da temperatura e do tempo de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al. (filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos com bias = 75 V).....	178

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1 – Eficiência de módulos terrestres medidos sob o espectro global AM1.5 (1000 W/m ²) a uma temperatura de célula de 25 °C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global). Dados obtidos de [8].	7
Tabela 2 - Sistemas cristalinos, respectivas relações entre os seus eixos principais e redes de Bravais e esquema das células. Adaptado de [65].	25

Capítulo 5

Tabela 3 - Parâmetros de deposição comuns na obtenção dos filmes de ZnO:Al	81
Tabela 4 - Variação dos parâmetros de deposição na obtenção dos filmes de ZnO:Al.	80

Capítulo 6

Tabela 5 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara.....	89
Tabela 6 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.	100
Tabela 7 - Identificação dos filmes analisados por difração de elétrons retrodifundidos (EBSD).	113
Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas análises por EBSD para o estudo da influência do tempo de deposição.	114
Tabela 9 - Parâmetros utilizados nas análises por EBSD para o estudo da influência da temperatura de deposição.	118
Tabela 10 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram analisados por DRX.	122
Tabela 11 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 15 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	124
Tabela 12 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 30 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	125
Tabela 13 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 45 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	127
Tabela 14 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	128
Tabela 15 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C que foram analisados por DRX.	130
Tabela 16 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 15 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	132
Tabela 17 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 45 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	133

Tabela 18 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 60 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.	134
Tabela 19 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram analisados por espectroscopia ótica.	137
Tabela 20 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos com diferentes aplicações do bias ao substrato.	143
Tabela 21 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos com diferentes aplicações do bias ao substrato.	145
Tabela 22 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C que foram analisados por espectroscopia ótica.	147
Tabela 23 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados a 250 °C durante 15, 45 e 60 minutos com bias = 75 V.	152
Tabela 24 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram submetidos a testes elétricos de efeitos de Hall.	154
Tabela 25 – Resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.	155
Tabela 26 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C que foram submetidos a testes elétricos de efeitos de Hall.	160
Tabela 27 – Resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.	160

Capítulo 7

Tabela 28 - Influência do tempo de deposição e da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato na condutividade elétrica e cristalinidade dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.	176
--	-----

SÍMBOLOS E ACRÓNIMOS

A	Absorvância
Å	Angstrom
θ_c	Ângulo crítico
α, β, γ	Ângulo entre vectores
$(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$	Ângulos de Euler
A	Área projetada da indentação
\vec{E}	Campo eléctrico
\vec{E}_H	Campo eléctrico de Hall
\vec{B}	Campo magnético
P	Carga aplicada
q	Carga elementar
°C	Celsius
α	Coeficiente de absorção
k	Coeficiente de extinção
R_H	Coeficiente de Hall
v	Coeficiente de Poisson
η	Coeficiente de retrodifusão
C	Complacência do material
λ	Comprimento de onda
λ_p	Comprimento de ondas do pico de absorção
σ	Condutividade eléctrica
σ_0	Condutividade eléctrica (quando a temperatura tende para infinito)
k_B	Constante de Boltzman
h	Constante de Planck
ϵ_0	Constante dieléctrica estática do ZnO
I₀	Corrente de electrões primários
I_{ER}	Corrente de electrões retrodifundidos
I_{ES}	Corrente de electrões secundários

\vec{J}	Densidade de corrente
n	Densidade de portadores de carga
η_{es}	Dependência angular da fração de elétrons secundários emitidos por uma superfície relativamente ao número de elétrons incidentes
[uvw]	Direções cristalográficas de acordo com o sistema de Miller-Bravais
d	Distância interplanar (obtida por DRX)
H	Dureza
E	Energia cinética das partículas
E_{act}	Energia de ativação
E	Energia dos fótons numa luz monocromática
γ	Energia superficial
d	Espessura do filme
K	Fator forma que está relacionado com a forma da cristalite
\vec{F}_H	Força de Hall
\vec{F}_L	Força de Lorentz
ω_p	Frequência de ressonância de oscilação dos elétrons
$\tilde{\epsilon}_r$	Função dielétrica complexa
E_{gap}	Hiato energético
\tilde{n}	Índice de refração complexo
ITO	Indium tin oxide, em inglês
I_A	Intensidade absorvida
I	Intensidade de corrente
I_o	Intensidade do feixe de luz incidente
I_r	Intensidade refletida
I_t	Intensidade transmitida
K	Kelvin
B	Largura a meia altura do pico correspondente a uma reflexão no plano (hkl)
m^*	Massa efetiva do elétron
μ	Mobilidade de deriva
E	Módulo de Young
(h k l)	Planos cristalográficos de acordo com o sistema de Miller-Bravais

θ	Posição angular
h	Profundidade de indentação
R	Refletância
R	Resistência elétrica
R_s	Resistência elétrica superficial
ρ	Resistividade elétrica
g	Tamanho da cristalite
T	Transmitância
T	Transmitância
c	Velocidade da luz no vácuo
v	Velocidade da luz num material
\vec{v}_d	Velocidade de deriva
a, b, c	Vetores geométricos da rede espacial de um cristal
V	Voltagem
V_H	Voltagem de Hall

CCD	Dispositivo de carga acoplada - <i>Charged coupled device</i>
CMP	Planarização mecânica e química - <i>Chemical mechanical planarization</i>
CVD	Deposição química na fase de vapor - <i>Chemical vapor deposition</i>
dc	Corrente contínua - <i>Direct current</i>
EBSD	Difração de elétrons retrodifundidos - <i>Electron backscatter diffraction</i>
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva - <i>Energy dispersive spectroscopy</i>
ER	Elétrons retrodifundidos
ES	Elétrons secundários
ETD	Deteção de elétrons secundários - <i>Everhart-Thornley</i>
ICDD	Base de dados do centro internacional de difração - <i>International center for diffraction data</i>
IPF	Figura de pólo inversa - <i>Inverse pole figure</i>
IQ	Mapa de qualidade - <i>Image quallity</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varrimento
NIR	Próximo dos infravermelhos
OIM	<i>Orientation imaging microscopy</i>
PF	Figura de polos - <i>Pole figure</i>
PVD	Deposição física na fase de vapores - <i>Physical vapour deposition</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento - <i>Scanning electron microscopy</i>
TCO	Óxido condutor e transparente - <i>Transparent conducting oxide</i>
TLD	Deteção de elétrons secundários em ultra-alto vácuo - <i>Through-lens</i>
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

ÍNDICE

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS.....	XXI
ÍNDICE.....	XXV
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	XXIX
INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 1 - estado da arte dos óxidos condutores transparentes.....	5
1.1 – Semicondutores transparentes e eletricamente condutores para aplicações como elétrodos em sistemas fotovoltaicos.....	5
1.2 – Óxido de zinco (ZnO).....	9
1.2.1 – Óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al).....	12
1.2.2 – Propriedades óticas do ZnO:Al.....	14
1.2.3 – Propriedades elétricas do ZnO:Al.....	17
1.2.4 – Filmes finos de ZnO:Al para aplicações optoelectrónicas e fotovoltaicas.....	18
1.3 – Princípios de cristalografia.....	23
1.3.1 – Estrutura cristalina e sistemas cristalinos.....	24
1.3.2 – Noções de simetria e notações de Hermann-Mauguin.....	26
1.3.3 – Direções cristalográficas.....	28
1.3.4 – Planos cristalográficos.....	29
1.3.5 – Orientações Cristalográficas.....	32
Capítulo 2 – Método de deposição dos filmes de ZnO:Al.....	35
2.1 – Deposição por pulverização catódica.....	35
2.1.1 – Pulverização catódica com fonte dc.....	37
2.1.2 – Pulverização catódica por magnetron com fonte dc.....	37
Capítulo 3 – Crescimento dos filmes.....	41
3.1 – Crescimento dos filmes.....	41
3.2 – Influência da superfície do substrato e interação com o filme.....	44
3.2.1 – Tensão superficial e energia de superfície.....	44

3.2.2 – Energia de superfície e teorema de Wulff.....	45
3.2.3 – Cinética de crescimento do cristal.....	46
Capítulo 4 – Métodos de análises dos filmes de ZnO:Al.....	49
4.1 – Microscopia eletrônica de varrimento.....	49
4.1.1 – Radiação e detecção por elétrons secundários.....	52
4.1.2. – Radiação e Detecção por elétrons retrodifundidos.....	53
4.1.3 – Radiação de raios X (RX).....	56
4.1.4 – Difração de elétrons em MEV.....	57
4.1.4.1. Configuração do sistema EBSD.....	57
4.1.4.2. Princípios de funcionamento do sistema EBSD.....	58
4.1.4.3. Indexação dos padrões de Kikuchi	60
4.1.4.4. Métodos de análise por EBSD.....	61
4.2 – Difração de raios X.....	63
4.3 – Espectrofotometria de transmitância ótica na região visível-ultravioleta.....	66
4.4 – Condutividade elétrica.....	70
4.4.1 – Efeito de Hall.....	72
4.5 – Análise Mecânica de Nanoindentação.....	76
Capítulo 5 – Procedimentos Experimentais.....	79
5.1 – Deposição dos filmes de ZnO:Al.....	79
5.2 – Caracterização da morfologia por MEV.....	81
5.3 – Caracterização da estrutura cristalina pela técnica de difração de elétrons retrodifundidos.....	82
5.4 – Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X.....	85
5.5 – Caracterização ótica por espectroscopia.....	86
5.6 – Caracterização elétrica	86
5.7 – Caracterização mecânica por nanoindentação.....	87
Capítulo 6 – Apresentação e Discussão dos Resultados	89
6.1 – Comparação da morfologia dos filmes de ZnO:Al obtidos com diferentes parâmetros de deposição.....	89
6.1.1 – Morfologia dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara.....	89
6.1.2 – Morfologia dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.....	100
6.1.3 – Comparação da morfologia da seção de corte dos filmes de ZnO:Al depositados a temperatura ambiente e a temperatura de 250 °C.....	105
6.2 – EBSD: Caracterização da microestrutura e da cristalografia da zona da superfície e da seção de corte (transversal ao plano de deposição) de uma amostra de filme de ZnO:Al depositado por PVD.....	106
6.2.1 – Resultados das análises de EBSD efetuadas na superfície do filme de ZnO:Al.....	106

6.2.2 – Resultados das análises de EBSD efetuadas na seção de corte do filme de ZnO:Al.....	111
6.2.3 - EBSD: Resultados das análises com base na influência dos parâmetros de deposição.....	113
6.2.3.1 – Influência do tempo de deposição.....	114
6.2.3.2 – Influência da temperatura de deposição.....	117
6.3 – Caracterização estrutural por difração de raios X.....	121
6.3.1 – Análise por difração de raios X aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.....	122
6.3.2 – Análise por difração de raios X aos filmes de ZnO:Al depositados a uma temperatura de 250 °C.....	130
6.4 – Caracterização ótica dos filmes de ZnO:Al	136
6.4.1 – Análise por espectroscopia ótica aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente	136
6.4.2 – Análise por espectroscopia ótica aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C	147
6.5 – Caracterização elétrica	153
6.5.1 – Caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente	153
6.5.2 – Caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C	160
6.6 – Caracterização mecânica por testes de nanoindentação	162
Capítulo 7 – Discussão geral dos resultados	165
Capítulo 8 – Conclusões	179
SUGESTÕES E PERSPETIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	183
REFERÊNCIAS	185

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados:

C.B. Garcia, E. Ariza, C.J. Tavares, P. Villechaise, Electron backscatter diffraction analysis of ZnO:Al thin films, *Applied Surface Science* 259 (2012) 590–595.

C. B. Garcia, E. Ariza, C. J. Tavares, Influence of Substrate Temperature and Post-annealing Treatment on the Microstructure and Electric Properties of ZnO:Al Thin Films Deposited by Sputtering, *Materials Science Forum Vols. 730-732* (2013) pp 215-220.

M.V. Castro, L. Rebouta, P. Alpuim, M.F. Cerqueira, M. Benelmekki, **C.B.Garcia**, E.Alves, N.P. Barradas, E. Xuriguera, C.J. Tavares, Optimisation of surface treatments of TiO₂:Nb transparent Conductive coatings by a post-hot-wire annealing in a reducing H₂ atmosphere, *Thin Solid Films* 550 (2014) 404–412.

M.V. Castro, M.F. Cerqueira, L. Rebouta, P. Alpuim, **C.B. Garcia**, G.L. Júnior, C.J. Tavares, Influence of hydrogen plasma thermal treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by dc magnetron sputtering, *Vacuum*, Volume 107, September 2014, Pages 145–154.

Abstracts em conferências:

“Crystallographic Characterization of ZnO Thin Films by Electron Backscattered Diffraction” em TnT 2010 - Trends in Nanotechnology” organizada pela Phantoms Foundation, realizada no INL (International Iberian Nanotechnology Laboratory), na cidade de Braga, no período de 6-10 de Setembro de 2010. Apresentação em painel.

“Influence of deposition parameters on the microstructure and Electric properties of ZnO:Al thin films” em VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011, realizada na Universidade do Minho, na cidade de Guimarães, no período de 18-20 de Abril de 2011. Apresentação em painel.

“Scanning electron microscopy and electron backscattering diffraction studies on magnetron sputtered ZnO:Al thin films for photovoltaic applications” em 2nd Joint Congress of the Portuguese and Spanish Microscopy Societies, realizada na Universidade de Aveiro, Portugal, no período de 18- 21 de Outubro de 2011. Comunicação oral.

“Application of Electron Backscatter Diffraction (EBSD) for Crystallographic Characterization of Aluminum-Doped Zinc Oxide Sputtered Films” em XLVI Congress of the Portuguese Society for Microscopy 2012, decorrido no Centro Hospitalar de Lisboa Central - Hospital D. Estefânia, no período de 24 e 25 de Setembro de 2012. Comunicação oral.

“Electron Backscatter Diffraction Analysis on ZnO:Al Thin Films” em EVC13 - 13th European Vacuum Conference, decorrida na Universidade de Aveiro, Portugal, no período de 8 – 12 de Setembro de 2014. Comunicação oral.

INTRODUÇÃO

Com a realização deste trabalho pretendeu-se desenvolver um estudo em materiais com aplicações emergentes em nanotecnologia, com recurso a microscopia eletrónica de varrimento (MEV). A escolha do tema deste trabalho de doutoramento foi motivada pela instalação de um laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais na Universidade do Minho (SEMAT/UM) que possui na sua constituição uma unidade de microscopia eletrónica de varrimento. Esta unidade possui um microscópio eletrónico de varrimento "*NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)*" ao qual estão integrados um sistema de microanálise por raios X (*EDS - Energy Dispersive Spectroscopy*) e um sistema de análise de padrões de difração por elétrons retrodifundidos (*EBSD - Electron Backscatter Diffraction*). Este equipamento foi adquirido no quadro do Programa Nacional de Reequipamento Científico da FCT e da constituição da Rede Nacional de Microscopia Eletrónica. Através do microscópio eletrónico de varrimento é possível a caracterização morfológica e topográfica dos materiais tornando viável a visualização de pormenores impossíveis de serem detetados pela visão humana desarmada. A análise de padrões de difração de elétrons retrodifundidos é uma técnica que permite a caracterização estrutural dos materiais através da informação sobre o arranjo espacial dos átomos (num sólido), ou seja, informação sobre a sua estrutura cristalina. Nesta técnica, se observa o efeito da interação elástica entre a radiação incidente e a amostra analisada, onde os ângulos preferenciais de emergência dos elétrons retrodifundidos contêm informação da estrutura cristalina e deste modo permitem conhecer a simetria e orientação do arranjo cristalino local dos átomos [1].

O principal requisito para a escolha do material a ser investigado no âmbito deste trabalho baseou-se na sua aplicação como elétrodos transparentes em sistemas fotovoltaicos. Estes elétrodos transparentes encontram-se na forma de filmes finos. Grande parte do estudo realizado sobre filmes finos para aplicação em sistemas fotovoltaicos faz uma menção detalhada das propriedades elétricas e óticas desses materiais, bem como as suas aplicações. O desafio para a concretização de um novo estudo sobre estes materiais que são simultaneamente condutores e transparentes implica o entendimento fundamental entre a relação estrutura/propriedade, de modo a apurar o papel da estrutura e da morfologia dos revestimentos nas propriedades destes materiais. Além das caracterizações óticas e elétricas normalmente realizadas nesse tipo de

materiais, neste trabalho, também se considerou fundamental a caracterização morfológica e estrutural, com recurso à microscopia eletrônica de varrimento. O estudo morfológico possibilita examinar a superfície e a seção de corte dos materiais na forma de filmes finos de modo a fornecer informações sobre o crescimento dos seus grãos e a possível ocorrência de defeitos. O estudo de padrões de difração de elétrons retrodifundidos permite a caracterização estrutural dos filmes, possibilitando verificar a orientação preferencial dos grãos (findo o crescimento dos filmes) numa região específica da superfície do material.

O material escolhido para o desenvolvimento do estudo desta tese foi o óxido de zinco, sendo que este foi processado através da deposição física em fase de vapor (do inglês: *Physical vapour Deposition*, PVD), mais concretamente pela técnica de pulverização catódica por magnetron (mais comumente usado na língua inglesa, e em geral, como *sputtering*), usando um alvo composto de ZnO com 2% em peso de óxido alumínio (Al_2O_3), originando filmes finos de ZnO:Al sobre substratos de vidro. A escolha deste material baseou-se na possibilidade de se produzir filmes policristalinos passíveis de serem analisados pelo sistema difração de elétrons retrodifundidos para a análise da sua microestrutura cristalina. Para a obtenção de informação sobre a estrutura cristalina de um determinado grão constituinte de uma amostra (quando analisada por EBSD), é necessário que o volume de material onde tem origem o sinal EBSD detetado seja menor do que esse grão [1]. Por isso, optou-se por se produzir filmes mais espessos de forma a aumentar o tamanho dos grãos cristalinos desenvolvidos na microestrutura do filme, de modo a que se pudesse obter uma boa resposta quando submetidos às análises de MEV e EBSD. Os filmes foram depositados com espessuras que compreendem 700 – 4000 nm.

Além das propriedades morfológicas e microestruturais, foram determinadas as propriedades óticas e elétricas dos filmes, uma vez que as potencialidades nas aplicações destes revestimentos são dependentes destas propriedades. Por fim, foram analisadas as propriedades mecânicas dos filmes.

Este trabalho teve como inspiração a ciência dos materiais (onde se investigou a relação entre a morfologia/estrutura e propriedades do material) e a engenharia dos materiais (onde se investigou a influência dos parâmetros de deposição na relação entre morfologia/estrutura e propriedades dos filmes).

Esta tese está organizada em 8 capítulos, os quais se descrevem a seguir. O Capítulo 1 centra-se numa abordagem sobre aspetos teóricos relevantes e revisão do estado da arte. Este

capítulo está subdividido em seções que constam de uma abordagem teórica sobre os semicondutores baseados em óxidos metálicos transparentes e eletricamente condutores (TCOs – *Transparent conducting oxides*), uma menção ao TCO utilizado no âmbito deste trabalho referenciando as suas propriedades estruturais, óticas e elétricas, e também, as suas aplicações e estudos mais recentes. Neste capítulo também se encontram teorias sobre princípios de cristalografia, relevantes na conduta deste trabalho. O Capítulo 2 faz referência ao método utilizado na produção dos filmes. No capítulo 3 estão descritos os mecanismos de crescimento dos filmes e as interações que ocorrem na superfície do substrato. No capítulo 4 são apresentados os fundamentos teóricos para a compreensão das técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 5 são apresentados os procedimentos experimentais, indicando os parâmetros utilizados em cada técnica de caracterização, e a preparação das amostras e condicionamento das mesmas. No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo está subdividido de modo a apresentar cada resultado obtido por cada técnica de caracterização utilizada. No capítulo 7 é apresentada uma discussão geral dos resultados obtidos. Neste capítulo é realizada uma abordagem no sentido de correlacionar a influência dos parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes nas suas propriedades. O capítulo 8 contém as conclusões finais deste trabalho.

CAPÍTULO 1 - ESTADO DA ARTE DOS ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES

1.1 – Semicondutores transparentes e eletricamente condutores para aplicações como elétrodos em sistemas fotovoltaicos

Os materiais possuem propriedades que os distinguem em função da necessidade das suas aplicações, sendo que na presença de características peculiares de cada material, estes são inseridos em classificações distintas. Por exemplo, no que diz respeito às aplicações elétricas, os materiais podem ser classificados por condutores, isolantes ou semicondutores (ainda podem existir subgrupos, como por exemplo supercondutores). A Figura 1 ilustra a classificação dos materiais quanto às suas propriedades elétricas e a dependência da configuração das bandas de energia (condução e valência) e do tamanho do seu hiato energético (ou banda proibida). Neste caso, a abordagem foi realizada apenas a materiais sólidos em que os portadores de carga elétrica são os elétrons.

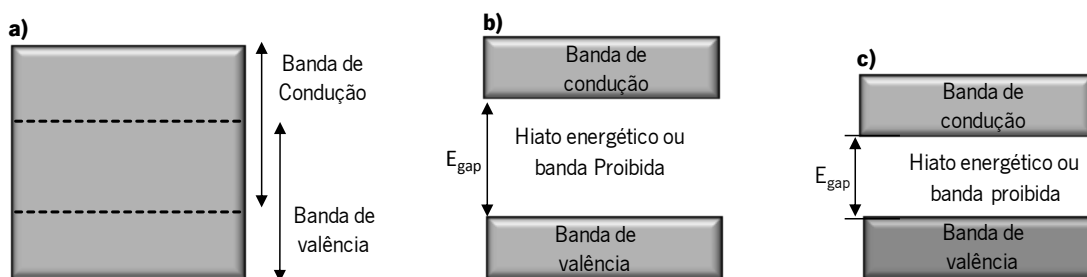


Figura 1 - Configuração das bandas de energia dos diferentes tipos de materiais: (a) condutores, (b) isolantes, (c) semicondutores. Adaptado de [2].

No âmbito do desenvolvimento deste trabalho, recorreu-se à utilização de um tipo de material que se classifica por semicondutor. Os materiais semicondutores apresentam as bandas de valência e de condução separadas por um hiato energético (também designado por banda proibida), onde na presença de ativação térmica ou por adição de agentes dopantes ao semicondutor, o seu hiato energético pode ser ultrapassado pelos elétrons e estes são transferidos da banda de valência para a banda de condução, tornando-o num agente de condução elétrica. A energia mínima necessária para que haja excitação de um elétron, desde a banda de valência até à banda de condução designa-se por E_{gap} [3]. Além disso, o material utilizado apresenta propriedades que cumprem o seu desempenho em aplicações fotovoltaicas

como elétrodo transparente. Numa aplicação fotovoltaica, é necessário que o material designado por elétrodo transparente apresente elevada condução elétrica e ao mesmo tempo elevada transparência ótica na região do espectro visível.

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel [4] que produziu uma corrente elétrica ao expor à luz dois elétrodos de prata num eletrólito. O efeito fotovoltaico pode ser explicado pela geração de tensão elétrica através da transformação direta da radiação solar em energia elétrica por meio de células solares. A célula fotovoltaica concebida com materiais semicondutores é um dispositivo que tira partido do referido efeito fotovoltaico, sendo capaz de converter a radiação solar em energia elétrica [5,6]. Cada célula solar compõe-se de uma camada de material tipo n e outra de material tipo p, formando ao que se chama por junção p-n. Separadamente, ambas as camadas são eletricamente neutras. Ao serem unidas, na região p-n, forma-se um campo elétrico devido aos eletrões livres do semicondutor tipo n que ocupam os vazios da estrutura do semicondutor tipo p. Ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fotões interagem com os eletrões da estrutura do semicondutor fornecendo-lhes energia e transformando-os em condutores. Devido ao campo elétrico gerado pela junção p-n, os eletrões são orientados e derivam da camada “p” para a camada “n”. Por meio de um condutor externo, ligando a camada negativa à positiva, gera-se um fluxo de eletrões (corrente elétrica). Enquanto a luz incidir na célula, manter-se-á este fluxo. A intensidade da corrente elétrica gerada irá variar na mesma proporção da incidência da intensidade da luz. Uma célula fotovoltaica não armazena energia elétrica, apenas mantém um fluxo de eletrões estabelecidos num circuito elétrico enquanto houver incidência de luz sobre ela. Este fenómeno é denominado “Efeito fotovoltaico”.

As células solares ditas “convencionais” são manufaturadas com base no material silício monocristalino e ou policristalino. No entanto, foi verificado no início do desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos que a produção deste tipo de dispositivos era muito cara. A quantidade de Si exigida para a absorção da luz solar é muito elevada (na ordem de dez vezes) quando comparada à quantidade exigida por outros tipos de semicondutores como o arseneto de gálio (GaAs), telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre, gálio e índio (Cu(InGa)Se_2 ou CIGS) e ainda outras formas de Si como o silício amorfo (a-Si) [7]. A Tabela 1 mostra o sumário sobre a eficiência dos módulos fotovoltaicos concebidos por diferentes semicondutores e seus subgrupos (por exemplo: cristalino, policristalino e filmes finos) [8]. Os materiais usados em células solares

de filme fino são escolhidos de forma a terem uma elevada absorção de luz na sua espessura, que poderá ser inferior a 1 μm .

Tabela 1 – Eficiência de módulos terrestres medidos sob o espectro global AM1.5 (1000 W/m²) a uma temperatura de célula de 25 °C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global). Dados obtidos de [8].

Classificação	Eficiência (%)	Área (cm ²)	Centro de teste/Data	Descrição
Si (cristalino)	22.9 ± 0.6	778 (da)	Sandia / (9/96)*	UNSW/Gochermann [9]
Si (policristalino)	19.2 ± 0.4	15126.5 (ap)	FhG-ISE / (6/15)	Trina Solar (120 serial cells) [10]
GaAs (filme fino)	24.1 ± 1.0	858.5 (ap)	NREL / (11/12)	Alta Devices [11]
CdTe (Filme fino)	18.6 ± 0.6	7038.8 (ap)	NREL / (4/15)	First Solar, monolithic [12]
CIGS (Livre de Cd)	17.5 ± 0.5	808 (da)	AIST / (6/14)	Solar Frontier (70 cells) [13]
CIGS (filme fino)	15.7 ± 0.5	9703 (ap)	NREL / (11/10)	Miasole [14]
a-Si/nc-Si (tandem)	12.3 ± 0.3f	14322 (t)	ESTI / (9/14)	TEL Solar, Trubbach Labs [15]

* Recalibrado a partir da medição original.

da – área de iluminação designada

ap – área de abertura

t – área total

Para demonstrar a função e a disposição do filme de ZnO:Al como elétrodo transparente num sistema fotovoltaico, será feita uma referência às células solares CIGS. Estas células têm sido consideradas como promissoras no que diz respeito à tecnologia de células solares para a geração de energia de baixo custo [7]. As células solares CIGS requerem na sua parte superior um elétrodo altamente condutor e transparente para aumentar a eficiência do dispositivo. Os filmes de ZnO dopados com 2% em peso de Al são materiais que possuem capacidade para assegurar a condutividade elétrica e ao mesmo tempo fornecer uma transparência aceitável para as camadas absorventes ativas [16]. Uma configuração típica da célula solar CIGS é apresentada na Figura 2. Nesta configuração, o substrato de vidro normalmente encontra-se na parte de trás da célula. A ligação da camada fotovoltaica com o substrato é realizada através da vaporização (normalmente por *sputtering*) de uma fina camada de molibdénio (Mo), como elétrodo inferior, na superfície do substrato. O Mo além de apresentar boas propriedades de condução elétrica também é um material que facilita a adesão da célula solar no substrato; para além das suas propriedades óticas refletoras de luz, refletindo novamente para a estrutura CIGS a luz que não

foi absorvida. A camada seguinte é constituída do próprio $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) cuja função é absorver a energia solar e fornecer os pares elétron-lacuna para os condutores próximos. Acima da camada de absorção é depositada uma camada de sulfeto de cádmio (CdS) que tem como função proteger a camada de absorção das reações químicas causadas pelo depósito da camada de ZnO seguinte, em particular a difusão de átomos de uma camada para outra. Atualmente têm-se investigado a possibilidade da substituição do sulfeto de cádmio por outros tipos de materiais de modo a eliminar as restrições causadas pela toxicidade do cádmio [17]. A última camada consiste de duas camadas de ZnO, uma intrínseca (i-ZnO: sem adição de agentes dopantes) e outra com ZnO dopado com 2% em peso Al_2O_3 para obtenção de maior condutividade elétrica. Estas camadas contribuem com o lado tipo n da junção p-n da célula solar ao mesmo tempo que serve como condutor para os pares elétron-lacuna gerados na célula [18].

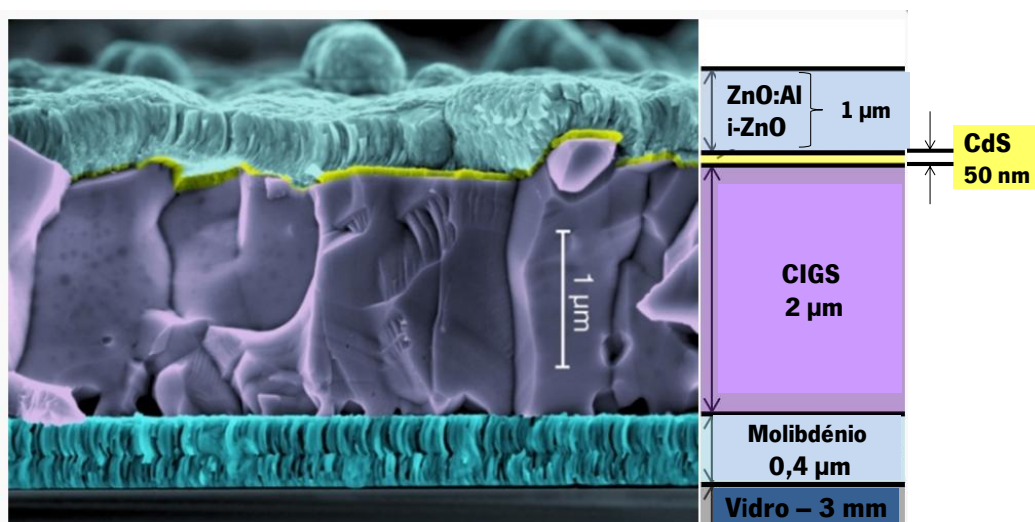


Figura 2 - Estrutura da célula solar CIGS. Adaptado de [19,20].

Com base nas considerações acima referidas, pode-se dizer que qualquer material do tipo metal-óxido semiconductor que possua simultaneamente elevado poder de condução elétrica e que seja transparente é considerado um TCO [21]. O precursor da produção de um TCO foi Badeker em 1907 [22], quando um filme fino de cádmio, depositado por pulverização catódica foi submetido a uma oxidação térmica tornando-o simultaneamente transparente e eletricamente condutor [23]. Além disso, a filmes finos não estão restringidos no seu formato e tamanho como acontece no caso de células convencionais de silício mono e policristalinos. Os filmes finos também apresentam maior versatilidade na sua aplicação, podendo ser aplicados em

substratos de vidro ou de polímero [21], rígidos ou flexíveis. Em resumo, os TCOs reúnem as propriedades dos materiais metálicos no que diz respeito à condução elétrica (mas que não conseguem transmitir a luz visível) e as propriedades dos vidros óxidos que embora apresentem elevada transparência, são materiais isolantes [23]. Devido às suas propriedades, os TCOs são utilizados como por exemplo, em contactos frontais de células fotovoltaicas e em dispositivos optoelectrónicos [21]. Um dos materiais mais utilizados em aplicações optoelectrónicas é o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), também designado por ITO (*indium tin oxide*, em inglês), no entanto, devido à escassez (e, consequentemente, elevado custo associado à exploração deste elemento) e à natureza tóxica do índio, a sua utilização tem vindo a ser restringida, o que implica que atualmente inúmeros trabalhos sobre diversos revestimentos na forma de TCO para serem aplicados como elétrodos transparentes, têm vindo a ser desenvolvidos e investigados [24,25]. Alguns exemplos de filmes finos TCO utilizados sem a presença do índio incluem o ZnO e o SnO_2 (óxido de estanho) e os multicomponentes óxidos como o $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$, ZnSnO_3 e ZnSn_2O_4 (estanato de zinco). No entanto, estes materiais possuem elevada resistividade quando produzidos por deposição à baixa temperatura, o que os torna inviáveis na sua aplicação como TCOs. Neste sentido, o ZnO dopado com impurezas como o alumínio ($\text{ZnO}:\text{Al}$ ou AZO) ou o gálio ($\text{ZnO}:\text{Ga}$ ou GZO), surgem como TCOs candidatos em alternativa ao ITO. Estes TCOs além de serem mais baratos são livres de toxicidade [25]. Em alguns estudos [26–28] verificou-se que a baixa resistividade de filmes finos de ZnO dopado com alumínio é comparada à resistividade obtida em filmes ITO, demonstrada tanto por análises teóricas como por resultados experimentais [25].

Os subcapítulos seguintes sugerem-nos informações sobre o semicondutor $\text{ZnO}:\text{Al}$ utilizado no âmbito deste trabalho.

1.2 – Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco, ZnO , é um material que, embora esteja muito em voga, tem vindo a ser estudado desde 1935 [29,30]. Este semicondutor não é um material recém-descoberto, no entanto, têm despertado o interesse contínuo de investigadores ao longo das últimas décadas até aos dias atuais. O seu estudo, ao longo das últimas décadas, tem-se focado nos seus parâmetros de rede [30–32], nas propriedades óticas, bem como no seu índice de refração [32].

O tipo de deposição do material no que concerne às variadas técnicas e variações de parâmetros de deposição, bem como o crescimento do filme sobre diversificados tipos de substratos e a possibilidade de dopagem do tipo p e do tipo n no ZnO também são temas que têm vindo a despertar interesse no campo da investigação [32]. Algumas das propriedades do ZnO conferem que este seja um semiconductor com elevado hiato energético (3.4 eV) e uma elevada energia de ligação dos excitões (60 meV) à temperatura ambiente [29], propriedades estas que conferem grande importância na aplicação em dispositivos optoelectrónicos [33]. Um excitão é uma excitação elementar dos sólidos, formada por um par eletrão-lacuna ligados através de uma interação Coulombiana [34,35].

Este material pertence ao grupo IIB-VIA da tabela periódica. À pressão e temperatura ambiente, o ZnO cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo Wurtzite (ZnS), pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$ (notação de Hermann–Mauguin), caracterizada por duas interligações de sub-redes de catião Zn^{2+} e anião O^{2-} em que cada ião Zn está rodeado por um tetraedro de iões de O, e vice-versa [29]. Esta coordenação tetraédrica dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal; esta polaridade é responsável pelas propriedades do ZnO, incluindo a piezoelectricidade [36]. A Figura 3 mostra a representação esquemática de uma estrutura hexagonal de ZnO do tipo Wurtzite, evidenciando a disposição dos átomos na célula unitária. A estrutura ideal da célula Wurtzite apresenta uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede, a e c que estão relacionados pela razão de $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ anteriormente mencionado. Para o ZnO, os parâmetros de rede de uma célula unitária com estrutura hexagonal variam entre 0,32475 nm e 0,32501 nm para o parâmetro de rede a e entre 0,52042 nm e 0,52075 nm para o parâmetro de rede c (à temperatura ambiente) [32,36]. Os parâmetros de rede comumente aceites correspondem aos valores de $a = 0,32495$ nm e $c = 0,52069$ nm, correspondendo a uma densidade de 5,605 g.cm⁻³ [36].

No cristal real de ZnO a estrutura Wurtzite desvia-se do arranjo ideal pela variação da razão $\frac{c}{a}$ ou pela variação do valor u (Figura 4). O parâmetro u é definido como o comprimento de ligação paralelo ao eixo c , em unidades de c . Deve-se salientar que existe uma forte correlação entre a razão $\frac{c}{a}$ e o parâmetro u . Quando a razão $\frac{c}{a}$ decresce, o parâmetro u aumenta de tal

maneira que estas quatro distâncias tetraédricas permanecem quase constantes, por meio de uma distorção dos ângulos tetraédricos devido às interações polares de longo alcance. Estes dois comprimentos de ligação ligeiramente diferentes serão iguais se satisfizer a seguinte relação:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{Eq. 1})$$

Experimentalmente, para o ZnO com estrutura Wurtzite, os valores reais de u variam entre 0,3817 nm – 0,3856 nm e os valores de $\frac{c}{a}$ variam entre 1,593 nm – 1,6035 nm [32,36].

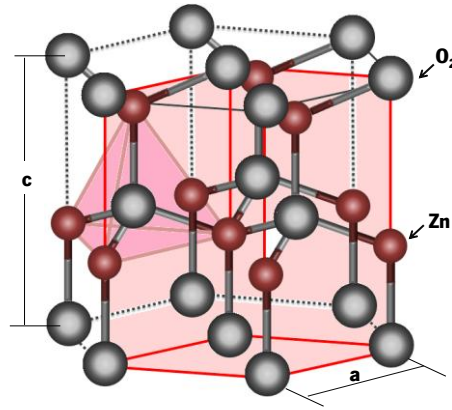


Figura 3 – Representação esquemática de uma estrutura hexagonal de ZnO do tipo wurtzite. A célula unitária está representada por “wireframe” vermelha. As esferas maiores cinzentas representam os átomos de oxigênio e as esferas menores de cor vermelha, os átomos de zinco. Adaptado de [37].

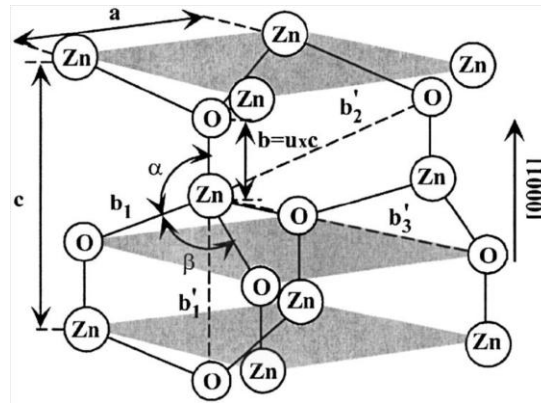


Figura 4 - Representação esquemática da estrutura Wurtzite do ZnO contendo os parâmetros de rede constantes a no plano basal e c na direção basal. O parâmetro u é expresso como o comprimento de ligação ou a distância entre o vizinho mais próximo b dividido por c (para um cristal ideal, esta razão tem um valor de 0,375). Os ângulos de ligação estão representados por α e β (com um valor de $109,7^\circ$ para um cristal ideal). Imagem extraída de [32].

Devido à estrutura aberta do ZnO, há uma maior propensão à incorporação de impurezas, contaminantes e elementos dopantes, causando defeitos na rede cristalina. Estes defeitos podem ser ocasionados por deslocamentos de átomos do próprio composto para os interstícios da estrutura cristalina. A este processo dá-se o nome de defeitos intrínsecos, característica do ZnO que o torna num semiconductor do tipo-n. A presença destes defeitos intrínsecos na rede cristalina pode promover uma relação não estequiométrica do ZnO, uma vez que são causadas perdas de oxigénio originando lacunas de oxigénio (Vo) ou através da migração de átomos de Zn para o interstício do retículo cristalino [38]. No entanto, quando as “impurezas” são adicionadas intencionalmente na rede cristalina, de modo a promover características peculiares, aos semicondutores, estes são chamados de semicondutores extrínsecos. Estas impurezas podem ser dopagem do tipo-n, dadoras, ou dopagem do tipo-p, aceitadoras. No subcapítulo seguinte será abordada a dopagem do ZnO com Al.

1.2.1 – Óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al)

Como foi mencionado anteriormente, as impurezas podem ser adicionadas intencionalmente na rede cristalina de um semiconductor de modo a melhorar algumas das propriedades do material, em concreto as propriedades elétricas.

A razão principal da dopagem do ZnO tem a ver com a concentração dos portadores de carga do material não dopado que é da ordem de 10^{16} cm^{-3} . Através de uma dopagem com elementos tais como o Al, Ga e In é possível aumentar esta concentração de portadores de carga para valores entre $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, tornando o material eletricamente condutor.

Do ponto de vista eletrónico, dopar um semiconductor significa induzir estados de energia dentro da banda proibida. Existem duas possibilidades de ocupação dos estados induzidos na banda proibida: um é o caso de estados ocupados chamados de dadores que podem dar eletrões para a banda de condução; na outra possibilidade os estados estão desocupados, designados de aceitadores, onde podem receber eletrões, aumentando o número de lacunas na banda de valência. As impurezas do tipo dadoras (dopagem do tipo-n) possuem mais eletrões de valência do que o átomo da matriz do semiconductor; os eletrões excedentes serão fornecidos à rede cristalina. As impurezas dadoras podem ser elementos pertencentes ao grupo V ou pentavalentes da tabela periódica (banda de valência preenchida por 5 eletrões). As impurezas

do tipo aceitadoras são as que possuem deficiência de elétrons na sua camada de valência em relação ao material semiconductor, aceitando assim, elétrons da rede. Os portadores de carga neste tipo de dopagem são as lacunas. As impurezas aceitadoras podem ser elementos pertencentes ao grupo III ou trivalentes da tabela periódica (banda de valência preenchida por 3 elétrons).

A função de distribuição que delimita os estados de energia totalmente ocupados daqueles parcialmente ocupados é designada por função de distribuição de Fermi-Dirac. A energia de Fermi é a energia da estrutura de banda que corresponde ao estado preenchido mais elevado à temperatura de 0 K e está localizada dentro do espaçamento entre as bandas de condução e de valência. Se os estados dopados são do tipo n, a energia de Fermi fica mais próxima da banda de condução, se por outro lado são do tipo p, aproximam-se da banda de valência. Quando a energia de Fermi se transfere para dentro da banda de condução (mostrando características tipicamente metálicas) ou de valência significa que o semiconductor é altamente dopado e neste caso é chamado de degenerado.

A dopagem do ZnO pode ser realizada facilmente com elementos do grupo III, nomeadamente, com iões de Al^{3+} (0,54 Å) por este possuir raio iónico próximo ao raio iónico do ião Zn^{2+} (0,74 Å), uma vez que neste tipo de dopagem é realizada a substituição do Zn com átomos de Al (Figura 5).

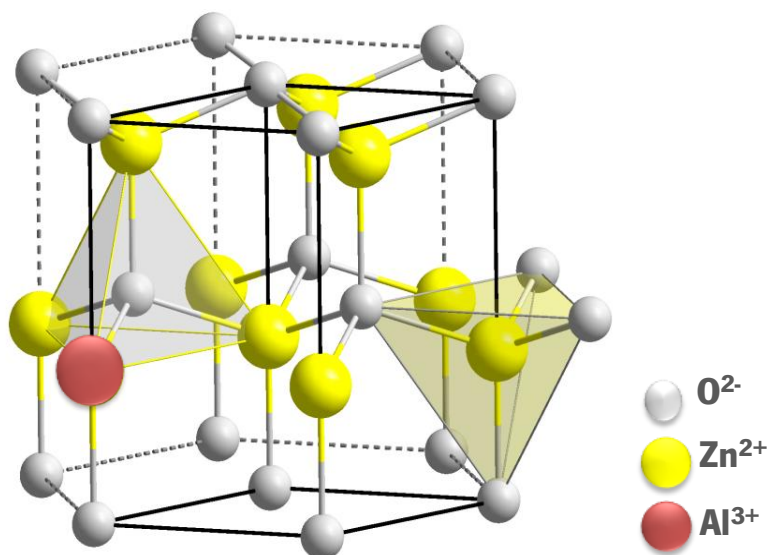


Figura 5 - Esquema da estrutura cristalina do ZnO dopado com Al. Adaptado de [39].

O Al substitui o Zn na rede hexagonal ou segrega para uma região não cristalina no contorno de grão e forma ligações Al - O. Estima-se que a maioria destes átomos é capaz de se ionizar com a valência Al^{3+} e substituir o Zn^{2+} , e dessa forma, grande parte dos átomos de Al participa da rede como ião substitutivo, contribuindo para a formação de um elétron livre para cada átomo de Al [38]. A ocupação intersticial destes átomos é muito pequena e leva à formação de defeitos eletricamente neutros [40,41].

1.2.2 – Propriedades óticas do ZnO:Al

Como mencionado anteriormente, é requerida elevada transparência dos filmes TCOs. Os filmes ZnO preenchem este requisito na zona do visível (VIS) e próximo à região dos infravermelhos (NIR) devido ao seu elevado hiato energético (3,4 eV). Esta é uma das propriedades que permite que estes materiais sejam utilizados como elétrodos transparentes em sistemas fotovoltaicos.

Quando o feixe de luz incide sobre o ZnO, a luz também é refletida, transmitida e absorvida. Deste modo, as propriedades óticas de um material podem ser descritas por refletância (R), transmitância (T) e absorvância (A). Na região do comprimento de ondas mais elevados, a transmissão da luz é limitada pela absorção dos portadores livres. Na Figura 6 está representado um exemplo (para um semicondutor ZnO:Al) de um espectro de transmitância e refletância em função do comprimento de onda. Nesse gráfico, a região ultra violeta (UV) compreende os comprimentos de onda entre os 250 nm e os 400 nm, a região do visível (VIS) e próximo aos infravermelhos (NIR) entre 400 nm e 1000 nm e a região dos infravermelhos, entre os 1000 nm e os 2500 nm.

Na região ultra violeta a energia dos fotões (E) numa luz monocromática está relacionado com o comprimento de ondas (λ) por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz. Quando a energia do fotão excede ao do hiato energético (banda proibida), os elétrões da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução e os fotões com energia mais baixa tendem a serem transmitidos através do material. Para um material com um valor de hiato energético de 3,4 eV, o pico de absorção

deveria ser na ordem dos 365 nm de acordo com a (Eq. 2). No entanto, como é possível observar no espectro de transmitância da Figura 6, o pico de absorção na região dos UV decorre para comprimentos de onda de aproximadamente 398 nm. Este desvio está relacionado com as propriedades elétricas do material dopado (ZnO:Al – ZnO dopado com Al). Para semicondutores degenerados, o nível de Fermi está localizado na banda de condução resultando numa concentração de elétrons em estados mais baixos da banda de condução. Os elétrons da banda de valência requerem maior energia para se excitarem para os estados livres dentro da banda de condução. Deste modo, o hiato energético aumenta, levando a um desvio do pico de absorção para maior energia do fóton [42]. Este efeito da ampliação do hiato energético é frequentemente observado em TCOs [43], sendo designado por deslocamento de Burstein – Moss [44] e pode ser descrito por [43]:

$$\Delta E_{\text{Burstein-Moss}} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2(m_c^* + m_v^*)} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde \hbar corresponde à constante de Planck normalizada ($1,054 \times 10^{-34}$ J.s), m_c^* à massa efetiva do elétron na banda de condução, m_v^* à massa efetiva do elétron na banda de valência e k_F ao vetor de onda de Fermi definido por [43]:

$$k_F = (3\pi^2 N)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde N representa a concentração dos portadores. Deste modo, o efeito de preenchimento de estados eletrônicos na banda relaxa momentaneamente o material, permitindo que todos os elétrons acima do nível de Fermi possam participar das transições óticas em semicondutores altamente dopados, podendo a energia de absorção de fótons ser maior do que a energia do hiato energético [45].

Na região do visível (VIS) e próximo aos infravermelhos (NIR) (400 e 1000 nm) a energia dos fótons é muito baixa para que haja a excitação eletrônica, portanto, há aumento significativo de transmissão. A transmitância ótica nesta gama de comprimentos de onda é bastante elevada e atinge valores acima dos 85%. As limitações à transmissão nesta região são causadas principalmente pela reflexão e absorção, como resultado de impurezas e da não-estequiometria.

Na região dos infravermelhos (1000 e os 2500 nm) as propriedades óticas do ZnO estão relacionadas com a frequência de plasma de portadores de carga-livres. Em semicondutores degenerados, o material comporta-se semelhante a um metal, e os elétrons podem ser descritos

como um agregado de um plasma com carga negativa dos elétrons livres e um poço carregado positivamente de núcleos atômicos. Considerando a frequência de ressonância de oscilação dos elétrons descrita pela seguinte equação [42]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_s q^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, q é a carga elementar, m^* é a massa efetiva dos elétrons, n_s é a densidade dos portadores livres, ϵ_∞ e ϵ_0 são as constantes dielétricas de alta frequência e estática do ZnO, respetivamente. Esta equação mostra que a frequência de plasma depende da densidade dos portadores livres. Quando a luz incidente possui a mesma frequência angular que a frequência de plasma do gás de elétrons livres, ocorre uma absorção mais elevada. O comprimento de onda do pico de absorção é calculado por [42]:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}{n_s q^2}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Com a diminuição da densidade dos portadores livres, o pico de absorção desvia-se para comprimentos de onda mais altos e, conseqüentemente, mais elevada é a transparência na região próxima dos infravermelhos. Quando o comprimento de onda da luz incidente é maior do que λ_p ($\omega < \omega_p$), a maior parte da luz é refletida, resultando numa diminuição da transmitância [42].

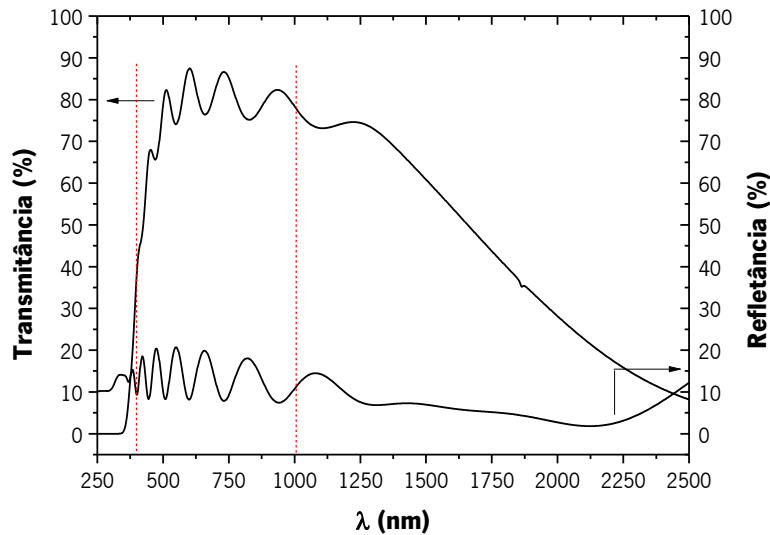


Figura 6 – Gráfico da transmitância e refletância de um filme de ZnO:Al obtido através da utilização de um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC, localizado no departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Gualtar.

1.2.3 – Propriedades elétricas do ZnO:Al

Como já foi referido anteriormente, as aplicações dos TCOs requerem que estes sejam transparentes e ao mesmo tempo, eletricamente condutores. Um dos requisitos para a aplicação em células solares é que os filmes TCOs tenham resistividades da ordem dos $10^{-4} \Omega\text{cm}$ [46]. Os valores mais elevados de condutividade elétrica verificados encontram-se no intervalo de 10^3 e $5 \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [46]. A condutividade elétrica do ZnO está diretamente relacionada com a concentração dos portadores e com a sua mobilidade elétrica, sendo que a densidade é determinada pela densidade intrínseca ou extrínseca dos dadores e a mobilidade está dependente do modo como os defeitos estão distribuídos na rede. Com base nestas considerações, pode-se afirmar que a condutividade depende tanto da composição como da morfologia do filme, que por sua vez está dependente dos parâmetros de deposição utilizados [47].

Como enunciado pela lei de Ohm, a condutividade elétrica é uma constante de proporcionalidade que mede a capacidade de um material conduzir corrente elétrica quando se aplica uma diferença de potencial [40]. A condutividade elétrica, neste contexto, está expressa na seguinte equação:

$$\sigma = Ne\mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq. 7})$$

representada pelo produto do número de portadores de carga (N) por unidade de volume, da mobilidade destes portadores (μ) e a carga elementar do eletrão (e), sendo a resistividade elétrica (ρ) uma recíproca da condutividade. A condutividade dos filmes de ZnO intrínseco está relacionada com a existência de níveis dadores próximos à banda de condução formados por uma grande concentração de lacunas de oxigénio [48]. Por outro lado, por dopagem substitucional, é possível alterar a estrutura da banda eletrónica destes materiais. Neste caso, verifica-se um aumento do número de portadores que induzem os dadores a migrarem juntos com a banda de condução até atingirem uma densidade crítica [40]. A densidade crítica pode ser estimada pelo critério de Mott quando a distância das impurezas torna-se comparável com o raio de Bohr. Neste contexto, a concentração da densidade crítica para a qual o semicondutor se torna num condutor, é descrita pela seguinte relação enunciada pelo critério de Mott [21]:

$$n_c^{\frac{1}{3}} a_0^* \approx 0,24 \quad (\text{Eq. 8})$$

sendo a_0^* o raio de Bohr que assume o valor igual a 0,053 nm [21].

Acima do limite crítico de densidade espera-se o comportamento de elétrons livres, o que quer dizer que os estados dadores migram com a banda de condução. Neste caso o semiconductor é designado por degenerado, de modo que é a energia de Fermi que determina o estado de mais alta ocupação da banda de condução [40,49]. O mecanismo de condução nos semicondutores é influenciado pelas forças de atração e de repulsão que causam uma resistência ao movimento dos portadores de cargas nestes materiais sob a ação de um campo elétrico externo [40]. A mobilidade de deslocamento é considerada como sendo a relação entre a velocidade de deslocamento por unidade de campo elétrico. Esta grandeza prevê a capacidade com que o elétron consegue deslocar-se um dado material. À medida que os portadores se movimentam num semiconductor podem encontrar vários mecanismos de dispersão que regem a sua mobilidade. Os mecanismos de dispersão eletrônica podem ocorrer nas seguintes situações: por fronteiras de grãos, por fonões (ou por dispersão na rede), por impurezas ionizadas e dispersão por impurezas neutras. No caso do semiconductor ZnO:Al, altamente degenerado, o mecanismo de dispersão predominante é a dispersão por impurezas ionizadas. Este tipo de dispersão envolve a interação de coulombiana entre átomos ionizados (dadores) e elétrons livres provenientes de uma procedência de dispersão que é intrínseco, para o material dopado. Neste caso, as impurezas ionizadas causam dispersão das cargas móveis (pares elétrons - lacunas) sendo que quanto maior for a sua concentração, menor será a mobilidade [40].

O efeito de Hall é o método que foi utilizado no âmbito deste trabalho para o estudo do transporte dos portadores de carga, ou seja, da sua mobilidade. Além disso, também permitiu determinar a concentração e o tipo de portadores de carga. Aspectos teóricos relativos ao efeito de Hall são descritos no capítulo 4 nos métodos de análise dos filmes de ZnO:Al.

1.2.4 – Filmes finos de ZnO:Al para aplicações optoelectrónicas e fotovoltaicas

Os TCOs compreendem a classe de materiais que são fundamentais para a tecnologia fotovoltaica devido à coexistência de propriedades únicas que envolvem boa condutividade elétrica e elevada transparência ótica na região do espectro visível. As aplicações atuais e

potenciais dos óxidos transparentes condutores baseiam-se nas indústrias optoelectrónicas e fotovoltaicas. Dentre as aplicações dos TCOs é exequível referenciar alguns exemplos como: aplicação em diodos orgânicos emissores de luz [50], transístores transparentes para circuitos electrónicos [51], sensores de gás [52], ecrãs táteis [23] e células solares [52]. Os estudos para o desenvolvimento de filmes finos para aplicações fotovoltaicas e optoelectrónicas seguem várias diretrizes como o método de produção e a variação dos seus parâmetros, os tipos de substratos, a introdução de elementos metálicos nos óxidos por processos de dopagem, tratamentos térmicos e físico-químicos ao filme pós-produzido. Todas estas diretrizes vão de encontro a um bem comum que é o de otimizar o desempenho dos filmes, estabelecendo uma relação qualidade/custo. A seguir são mencionados alguns dos estudos mais recentes das aplicações dos filmes de ZnO:Al aludindo diferentes diretrizes da sua produção.

Castro *et al.* [53] analisaram o efeito da influência do tratamento térmico por plasma de hidrogénio em filmes de ZnO:Al depositados por pulverização catódica por magnetron com fonte dc pulsada. Nesta pesquisa foi verificada ainda a influência da variação da pressão do gás de trabalho, Ar, durante a deposição, nas propriedades eléctricas e óticas dos filmes. Verificou-se que para menores valores de pressão de trabalho resultaram filmes com menor resistividade eléctrica. Foi constatado que o tratamento térmico em atmosfera de hidrogénio é eficaz na melhoria das propriedades eléctricas dos filmes. O filme com uma espessura de 200 nm submetido a uma hora de tratamento térmico numa atmosfera redutora de hidrogénio com uma pressão de 0,5 Pa e uma temperatura de 623 K apresentou resistividade eléctrica de $1,2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e transmitância média de 80% na região do visível. Uma atmosfera redutora em hidrogénio resulta na criação de lacunas de oxigénio e subsequente aumento na concentração de portadores de carga.

Zhu *et al.* [54] investigaram o efeito da temperatura de deposição nas propriedades estruturais, morfológicas, eléctricas e óticas de filmes de ZnO dopados com Al e Ga, depositados sobre substrato de vidro por pulverização catódica por magnetron com fonte dc. A transmitância média obtida pelos filmes ronda o valor de 82 %, não tendo sido verificada a influência da temperatura aplicada ao substrato. Com o aumento da temperatura de deposição 150 °C para 450 °C, verificou-se um aumento do tamanho de grão de 20,6 nm a 51,4 nm e uma diminuição da rugosidade de 21,1 nm para 4 nm. A concentração e a mobilidade dos portadores de carga aumentaram com um aumento da temperatura entre 150 °C e 350 °C, sendo que a partir deste último valor de temperatura, verificou-se um decréscimo destes valores. O filme depositado com

uma temperatura de 350 °C foi o que apresentou menor valor de resistividade, $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, e maiores valores de concentração e a mobilidade dos portadores de carga, $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $42 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respetivamente.

Anuradha *et al.* [55] investigaram o efeito do recozimento a baixa temperatura nas propriedades físicas de filmes finos de ZnO para aplicações fotovoltaicas. Os filmes finos (cerca de 50 nm de espessura) foram depositados sobre substrato de ITO por pulverização catódica com radiofrequência (RF), seguido de tratamento térmico na gama de temperaturas de 150 °C a 450 °C. Neste estudo foram investigadas as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas. Através das análises estruturais, verificou-se que os filmes apresentaram estrutura hexagonal do tipo Wurtzite com crescimento preferencial segundo o plano (100). Os valores de banda ótica proibida obtidos compreendem a gama de 3,30 – 3,52 eV, sendo que estes valores decrescem com a temperatura de recozimento. As curvas características de corrente - voltagem mostram um comportamento ôhmico e a condutividade elétrica aumenta com a temperatura de recozimento. As análises morfológicas evidenciaram filmes uniformes, homogêneos e com ausência de defeitos e buracos.

Boubakeur Ayachi *et al.* [56] investigaram o efeito do recozimento térmico rápido na distribuição espacial da resistividade de filmes finos AZO (ZnO:Al) para aplicação em células solares. Os filmes foram depositados por pulverização catódica por magnetron com fonte dc pulsada, à temperatura ambiente sobre substrato de vidro. Os filmes mostraram elevada transmitância e baixa resistividade elétrica com elevada uniformidade da sua distribuição espacial depois de terem sido expostos a um processo de recozimento térmico rápido a 400 °C sob atmosfera de N_2H_2 . Com apenas 30 segundos de recozimento foi possível aumentar a transmitância do filme de 73 % para 86% e por outro lado, diminuir o valor da resistividade elétrica de $1,7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para $5,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e ainda atingir elevada uniformidade da distribuição espacial.

Shi *et al.* [57] verificaram o efeito das condições de deposição no crescimento e nas propriedades dos filmes de ZnO:Al. Os filmes foram depositados por pulverização catódica por magnetron sobre substratos de vidro e foi investigada a influência da variação da velocidade de rotação do substrato e a distância entre o alvo e o substrato nas propriedades estruturais, morfológicas, óticas e elétricas dos filmes. Os filmes apresentaram crescimento preferencial segundo o eixo c, tendo sido verificada uma diminuição da cristalinidade com o aumento da

velocidade de rotação do substrato acompanhado de um crescimento não balanceado de grãos. Os filmes obtidos a partir de diferentes distâncias entre o alvo e o substrato apresentaram morfologia e microestrutura uniformes. Os valores mais elevados da concentração e da mobilidade de portadores de carga de $5,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $13,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respetivamente, foram obtidos com o substrato estático (sem velocidade de rotação) e com uma distância entre o alvo e o substrato de 7 cm.

Minehide Kusayanagi *et al.* [58] investigaram a influência da inserção de uma fina camada interfacial (5 nm) de ZnO:Al entre o filme de ZnO:Al (espessura total entre o filme e a camada interfacial igual a 100 nm) e o substrato de vidro nas propriedades elétricas dos filmes. Os filmes foram depositados pela da técnica de pulverização catódica reativa por magnetron não balanceado utilizando um alvo de liga Zn-Al com um sistema RF. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro aquecidos entre 130 e 200 °C. A oxidação do alvo foi controlada com precisão por um sistema de medição na região de transição metal-óxido após a introdução do fluxo de O_2 reativo. O filme ZnO:Al (espessura de 100 nm sem a presença da camada interfacial) depositado a uma temperatura de 200 °C apresentou uma resistividade de $8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. No entanto, se verificou que a introdução de uma camada interfacial de ZnO:Al de 5 nm de espessura (espessura total do filme = 100 nm) conduziu a uma resistividade mais baixa ($5,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) e melhorou o valor da transmitância média (acima de 80 %).

A. Spadoni *et al.* [59] estudaram o efeito da potência RF durante a pulverização nas propriedades microestruturais, óticas e elétricas de filmes de ZnO dopados com Al. Os filmes foram depositados por pulverização catódica por RF com valores de potência a variarem entre 600 - 1200 W. Verificaram que o aumento da potência propicia no crescimento dos filmes uma orientação preferencial perpendicular ao plano (002). Também constataram que com o aumento da potência, houve um aumento da absorção ótica pelos portadores livres associado a um aumento da banda proibida. A resistividade variou desde $1,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para potência de 600 W, até $5,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para potência de 1200 W. Através de testes de fotoluminescência verificaram que a estrutura dos filmes depositados com 600 W são dominadas por lacunas de Zn, enquanto que para elevadas potências, as lacunas de Zn diminuem e o oxigénio intersticial aumenta consideravelmente. Estas análises revelaram ainda que a dopagem por Al tem um efeito dominante na melhoria da condutividade elétrica. A variação da potência de pulverização induz a uma variação na estequiometria dos filmes, e isso ocorre principalmente para

compensar uma dopagem de Al mais eficaz. Supõe-se que o aumento da potência promove um fenómeno de difusão mais eficaz, que por sua vez resulta numa dopagem de Al mais eficiente.

Xia Yan *et al.* [60] investigaram o efeito da espessura do material e as propriedades de textura da superfície de filmes AZO depositados por pulverização catódica por magnetron com fonte dc, para aplicações em células solares de Si. Os filmes foram depositados com três espessuras diferentes (500, 700 e 900 nm) sobre substrato de vidro e verificaram que as propriedades do material dependem muito da espessura dos filmes. Os filmes mais finos apresentaram tamanhos de grãos mais pequenos, o que faz com que haja uma maior suscetibilidade da ocorrência de efeitos de dispersão, tendo estes apresentado menor cristalinidade e menor condutividade elétrica. De modo a melhorar o desempenho dos filmes para aplicações fotovoltaicas, os autores desta investigação sugeriram a melhoria da textura cristalina superficial dos filmes e para isso recorreram a um processo de decapagem química por HCl durante 10, 20, 30, 40 50 e 60 segundos. Verificou-se que à medida que se aumenta o tempo de decapagem, há uma diminuição na intensidade das franjas de interferência dos espectros de transmitância devido ao aumento da rugosidade superficial dos filmes e a transmissão no visível diminui ligeiramente. Relativamente à fração de luz dispersa (haze), o valor resultante é menor nos filmes mais finos. Para todos os filmes com diferentes espessuras, o maior valor na dispersão de luz foi verificado nos filmes que estiveram submetidos à decapagem química durante 40 segundos. Os autores concluíram que os filmes mais espessos (> 700 nm) são mais aptos para aplicação como elétrodo frontal em substrato de filme fino de Si para células solares, pois conseguem alcançar simultaneamente baixa resistência elétrica e boas propriedades de dispersão ótica.

Fernández *et al.* [61] investigaram o efeito do tratamento de plasma na superfície de substratos de polietileno tereftalato (PET) nas propriedades do ZnO:Al para aplicações em células solares flexíveis de filmes finos de Si. Os filmes de ZnO:Al foram depositados por pulverização catódica de radiofrequência a uma temperatura de 100 °C sobre substrato de PET. Antes da deposição dos filmes, foi realizado um tratamento de plasma de Ar na superfície do substrato através da potência de radiofrequência, sem introdução intencional de aquecimento. O principal objetivo deste estudo foi a obtenção de uma melhor adesão e uma melhor qualidade de filmes de ZnO:Al depositados sobre PET, onde são subsequentemente usados como camadas de janelas em células solares a-Si p-i-n. Os resultados demonstraram uma melhoria da

cristalinidade do PET modificado levando a uma melhoria significativa na aderência dos filmes finos quando utilizadas condições mais amenas de tratamento de plasma. A superfície do PET que esteve sujeita a condições de tratamento de plasma mais agressivas, amorfizou durante o processo, tornando-o não adequado para ser utilizado em aplicações de dispositivos fotovoltaicos. Foram depositados filmes de ZnO:Al com espessura de 400 nm sobre o substrato de PET após o tratamento e a otimização da sua superfície. Estes filmes apresentaram uma tensão residual de tração de 0,15 GPa, valores de rugosidade de 7 nm e um melhor desempenho elétrico demonstrado pelo valor de resistividade de $9,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ em comparação ao filme ZnO:Al depositado sobre substrato de PET sem tratamento. No entanto, algumas diferenças foram encontradas ao variar o valor da potência RF usado na deposição dos filmes finos. Uma transição do estado de tensão de tração para um estado de compressão foi verificado ao diminuir a potência de 250 W para 200 W, atingindo valores muito baixos (0,02 GPa) e resistividades inferiores a $4,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Ambas as propriedades demonstraram serem vantajosas no fabrico deste tipo de dispositivos fotovoltaicos. Estes dispositivos mostraram um aumento da eficiência em cerca de 20 %, uma melhoria no fator de enchimento (FF) com valores de 13,6 % enquanto que a voltagem do circuito aberto foi aumentada em mais de 30 mV.

As investigações acima referenciadas são apenas alguns exemplos dos estudos mais recentes de filmes de ZnO:Al. No entanto, ao fazer-se uma pesquisa na *Science Direct* foram identificados mais de 7000 artigos publicados com o tema ZnO e células solares. O que demonstra a relevância deste tipo de estudos.

1.3 – Princípios de cristalografia

O estudo da estrutura cristalina e as simetrias a ela associadas revelam muitas das propriedades dos materiais cristalinos. Para que este estudo tenha uma legitimação genérica, existem convenções sobre termos, notações e conceitos em cristalografia que visam referenciar estas propriedades. No âmbito deste trabalho será feita apenas uma breve abordagem sobre as bases da cristalografia de modo a situar o estudo realizado através da técnica de EBSD. Os subcapítulos seguintes fazem referência à estrutura cristalina e aos sistemas cristalinos, às noções de simetria e notações de Hermann-Mauguin, às direções cristalográficas e aos planos cristalográficos.

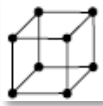
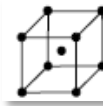
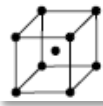
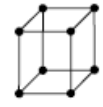
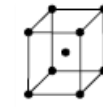
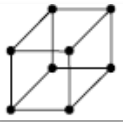
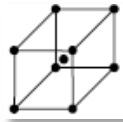
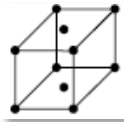
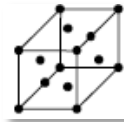
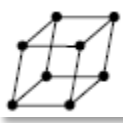
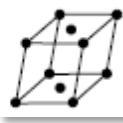
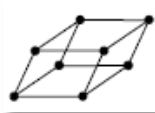
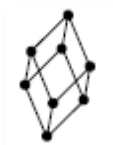
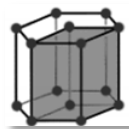
1.3.1 – Estrutura cristalina e sistemas cristalinos

A primeira abordagem a ser feita é sobre a estrutura cristalina que se define como o arranjo espacial regular e repetitivo dos átomos, íons ou moléculas num cristal (os materiais que não possuem arranjo atômico são considerados amorfos) à qual estão associadas simetrias [1,62]. A célula unitária é considerada como uma subdivisão da estrutura cristalina, onde é definida como a estrutura geométrica mínima do cristal. As células unitárias servem para representar a simetria da estrutura cristalina que, por simples operações de translação, permitem gerar toda a rede cristalina [1,62]; ou seja, a célula unitária é a unidade estrutural básica que define a estrutura cristalina em função da sua geometria e da posição dos átomos dentro dela [62]. O sistema cristalino pode ser descrito como o conjunto de cristais cujos eixos cristalinos são iguais nas suas dimensões relativas apresentando relações angulares constantes. A geometria da rede espacial pode ser caracterizada por três vetores, sendo o comprimento dos vetores a , b , c , e o ângulo entre vectores α , β , γ [62]. Por exemplo, no caso do sistema cúbico, as três direções principais, definidas pelos vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , formam ângulos retos entre si, e as normas dos vetores são todas iguais. Em cada caso, define-se ainda um eixo principal, paralelo a uma direção principal que se destaque relativamente às outras do ponto de vista das simetrias [1]. Auguste Bravais (1811 - 1863) demonstrou que apenas podem existir 14 tipos de células unitárias, ou seja, todas as redes cristalográficas possíveis podem ser geradas por 14 tipos de células [1,63], uma vez que estas utilizam apenas as simetrias simples (rotação, reflexão e translação). Estas células são chamadas de células de Bravais e podem ser agrupadas em 7 sistemas de células, de acordo com a relação entre os eixos principais das suas células unitárias. Deste modo, o sistema de rede de Bravais além de fornecer informações sobre o sistema cristalográfico, indica também como os átomos estão distribuídos na célula unitária.

Quando os elementos de simetria, em conjunto com operações translacionais produzem elementos de simetria adicionais em vários pontos da célula unitária são identificados 230 grupos espaciais (possíveis num espaço a três dimensões), onde apenas 32 correspondem a grupos de simetria pontual [1,64].

Na Tabela 2 estão representados os sete sistemas cristalinos com as respetivas relações entre os seus eixos principais e o esquema das 14 células [65].

Tabela 2 - Sistemas cristalinos, respectivas relações entre os seus eixos principais e redes de Bravais e esquema das células. Adaptado de [65].

Sistemas	Relações entre os eixos e ângulos	Redes de Bravais e esquema das células
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	   Simples Corpo Centrado Faces Centradas
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	  Simples Corpo Centrado
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	    Simples Bases Centradas Corpo Centrado Faces Centradas
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	  Simples Faces Centradas
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 Triclínico
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	 Trigonal
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	 Hexagonal

1.3.2 – Noções de simetria e notações de Hermann-Mauguin

Como mencionado anteriormente, a simetria de um cristal está relacionada com as propriedades de materiais cristalinos, já que esta determina a simetria das propriedades físicas [66]. As operações de simetria principais são translações, rotações em torno de eixos que passam por uma origem, reflexões em relação a planos que contêm a origem e inversões relacionadas com um centro de simetria no cristal. Existem ainda operações de simetria compostas como rotação helicoidal, reflexão deslizante, rotoflexão e rotoinversão [66].

De modo a representar de uma forma condensada e inequívoca os elementos de simetria de um cristal, é utilizada uma notação designada por notação de Hermann-Mauguin (também conhecida por notação internacional) [1]. A notação de Hermann-Mauguin tem autoria do professor alemão Carl Hermann (1928) e do mineralogista francês Charles Mauguin (1931) [65,67]. Deste modo, o primeiro símbolo corresponde a uma letra única que especifica o tipo de preenchimento do sistema cristalográfico (associado a rede de Bravais) tal que [1]:

P – contém átomo (s) nos vértices da célula unitária

A – contém átomo (s) no centro das faces (100) da célula unitária

B – contém átomo (s) no centro das faces (010) da célula unitária

C – contém átomo (s) no centro das faces (001) da célula unitária

I – contém átomo (s) no centro geométrico da célula unitária (*corpo centrado*)

R – sistema trigonal com simetria romboédrica

F – contém átomo (s) no centro de todas as faces da célula unitária (*faces centradas*)

Os restantes símbolos que compõem a notação, identificam as operações de simetria do cristal, associadas aos eixos de maior simetria [1]. As simetrias de rotação são indicadas simplesmente por um algarismo inteiro que determina a fração de volta mínima que a estrutura pode rodar em torno do eixo de simetria ficando numa posição equivalente. A simetria de rotação helicoidal, que corresponde a uma rotação seguida de uma translação paralela ao eixo de rotação, é indicada pelo grau de simetria de rotação e em subscrito à translação correspondente. Os eixos de rotoinversão, que correspondem a uma rotação seguida de uma reflexão paralela ao eixo de rotação, são referidas através do símbolo “-” antes ou uma barra sobre o número correspondente à rotação (por exemplo: P-4 ou $P\bar{4}$). A existência de simetrias associadas a planos de reflexão, é indicada do seguinte modo:

m	Plano de reflexão simples
a_1, a_2, a_3	Planos de reflexão deslizantes perpendiculares aos eixos principais convencionais, respetivamente aos vetores \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . A amplitude do deslizamento corresponde a 1/2 do comprimento da célula unitária segundo o eixo principal perpendicular ao plano.
d	Plano de reflexão deslizante, com amplitude de deslizamento correspondente a 1/4 do comprimento da célula unitária segundo o eixo principal perpendicular ao plano.
n	Plano de reflexão deslizante, com deslizamento diagonal.

Considerando como exemplo o material ZnO que cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo Wurtzite (ZnS), pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$, a notação de Hermann – Mauguin pode ser interpretada da seguinte maneira:

- $P \rightarrow$ Contém átomo (s) nos vértices da célula unitária.
- $P6 \rightarrow$ Segundo o eixo principal, o cristal pode rodar de $\Phi = 60^\circ$ (C_6) que corresponde a 1/6 de uma volta completa. Segundo a notação da Tabela Internacional de Cristalografia [65], rotações de $\frac{2\pi}{n}$ em torno de um eixo são representados por n, onde n é a ordem da rotação; deste modo, apenas as rotações 2π (360°), $\frac{2\pi}{2}$ (180°), $\frac{2\pi}{3}$ (120°), $\frac{2\pi}{4}$ (90°), $\frac{2\pi}{6}$ (60°) são permitidas. A notação de Hermann-Mauguin utiliza números inteiros para descrever o eixo de rotação (ou seja, 1, 2, 3, 4 e 6 para C_1, C_2, C_3, C_4 e C_6 , respetivamente [68].
- $P6_3 \rightarrow$ Corresponde uma rotação helicoidal, composta por uma rotação de 60° , seguida de uma translação de 3/6 do eixo principal.
- $P6_3m \rightarrow$ Plano de reflexão simples.
- $P6_3m c \rightarrow$ Planos de reflexão deslizantes perpendiculares aos eixos principais convencionais.

Sempre que um plano de reflexão for perpendicular a um eixo de rotação com simetria, então a letra é colocada junto ao algarismo mas separada por uma barra (por exemplo: r/M) [1].

Além das notações de Hermann-Mauguin ainda existem outras notações como as de Hall e Schonflies [65] que não serão abordadas no conteúdo deste trabalho.

1.3.3 – Direções cristalográficas

As direções cristalográficas referem-se à relação entre os eixos principais da célula unitária. Para a representação das direções num cristal, é utilizada uma notação específica composta por três números designados por Índices de Miller [1,63] que expressam as coordenadas de um vetor diretor segundo os eixos principais do sistema cristalográfico do cristal. Devido ao carácter periódico das redes cristalinas, os índices de Miller são números inteiros, uma vez que qualquer direção cristalográfica terá que ser uma combinação linear de múltiplos inteiros dos vetores principais da sua célula unitária [1].

Tendo ainda como exemplo, o material ZnO que possui estrutura hexagonal, algumas direções cristalográficas equivalentes não têm os mesmos índices de Miller devido à simetria única do sistema hexagonal. Para resolver este problema foi criado um sistema de coordenadas que usa quatro eixos (a_1 , a_2 , a_3 e c), denominado sistema de Miller-Bravais. A Figura 7 mostra o sistema de coordenadas célula hexagonal onde estão representados os quatro eixos. Neste sistema, três eixos (a_1 , a_2 e a_3) estão contidos no plano basal e fazem ângulos de 120° entre si. O quarto eixo (z ou c) é perpendicular ao plano basal. Como no espaço se necessita apenas de três eixos, o eixo a_3 é redundante [69].

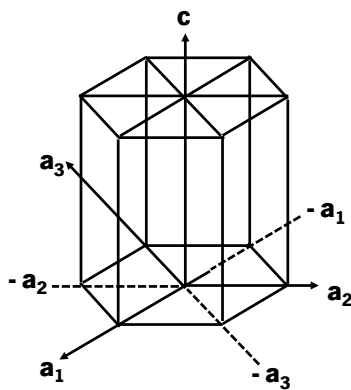


Figura 7 - Sistema de coordenadas para a célula hexagonal. Adaptado de [69].

As direções são indicadas, então, pelos índices u , v , t e w , apresentados entre parêntesis retos $[uvtw]$ e o conjunto de direções, por parêntesis angulares $\langle uvtw \rangle$; os índices u , v e t são relativos aos eixos a_1 , a_2 e a_3 , respetivamente, e o índice w é relativo ao eixo c . Por causa da redundância do eixo a_3 e da geometria especial do sistema hexagonal, os três primeiros índices na designação, u , v e t , satisfazem a relação $u + v = -t$. Basicamente, o procedimento a ser seguido

para encontrar esses índices consiste na obtenção dos menores inteiros que representem a direção e que satisfaçam a relação acima.

Considerando o exemplo da direção A evidenciada a vermelho na Figura 8:

- $a_1 = -1/2$, $a_2 = 1$, $a_3 = -1/2$, $c = 0$
- Elimina frações (reduz ao menor inteiro)
- A notação da direção $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

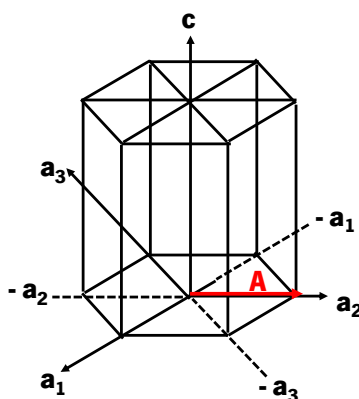


Figura 8 - Esquema de eixos e representação da direção A na estrutura hexagonal. Adaptado de [69].

Uma determinada direção cristalográfica representada pelos índices de Miller $[u' v' w']$ pode ser convertida para o sistema de Miller-Bravais com índices $[u v t w]$ com auxílio das seguintes relações:

$$u = \frac{1}{3} (2u' - v') \cdot n \quad ; \quad v = \frac{1}{3} (2v' - u') \cdot n \quad ; \quad t = -(u+v) \quad ; \quad w = w' \cdot n$$

onde n é um número inteiro. Por exemplo, os índices de Miller $[010]$ são convertidos em índices de Miller-Bravais $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

1.3.4 – Planos cristalográficos

Os índices de Miller também são utilizados para representar planos cristalográficos e correspondem às coordenadas do menor vetor da rede recíproca que é normal a determinado plano da rede. Em planos cristalinos representativos de um sistema hexagonal, os índices de Miller são representados por h, k, i e l em parêntesis, ou seja, $(h k i l)$. Estes índices devem satisfazer a relação $h + k = -i$, por causa da redundância do eixo a_3 e da geometria especial do

sistema hexagonal. O procedimento para encontrar os índices dos planos é o mesmo que o utilizado no caso dos cristais cúbicos; entretanto, desde que o sistema é formado por quatro eixos, serão necessárias quatro interseções para gerar os índices h , k , i e l . Alguns dos principais planos da estrutura hexagonal incluem o plano basal, o prismático e o piramidal. As figuras seguintes exemplificam como são definidas as notações para os planos principais do sistema hexagonal:

Plano Basal (cor de rosa):

- $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$, $c = 1$
- $1/a_1 = 1/a_2 = 1/a_3 = 0$ $1/c = 1$
- Não existem frações
- (0001)

Plano Prismático tipo I (verde):

- $a_1 = 1$, $a_2 = \infty$, $a_3 = -1$, $c = \infty$
- $1/a_1 = 1$, $1/a_2 = 0$, $1/a_3 = -1$, $1/c = 0$
- Não existem frações
- $(10\bar{1}0)$

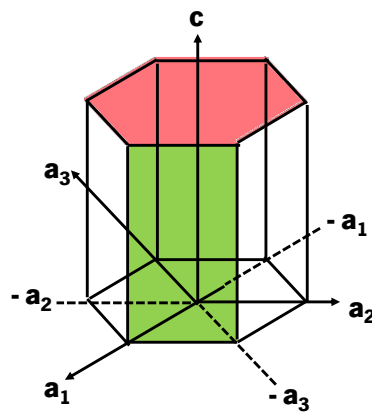


Figura 9 - Plano basal (cor de rosa) e plano prismático tipo I (verde). Adaptado de [69].

Plano prismático tipo II (azul):

- $a_1 = 1$, $a_2 = 1$, $a_3 = -1/2$, $c = \infty$
- $1/a_1 = 1$, $1/a_2 = 1$, $1/a_3 = -2$, $1/c = 0$
- Não existem frações a eliminar
- $(11\bar{2}0)$

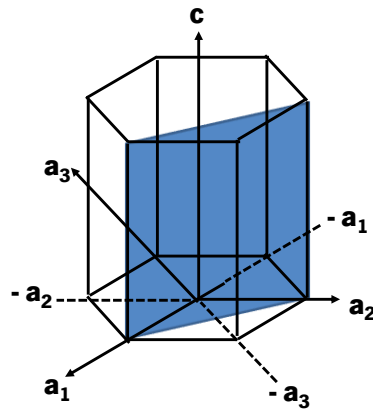


Figura 10 - Plano prismático tipo II (azul) Adaptado de [69].

Plano Piramidal tipo I (amarelo):

- $a_1 = 1$, $a_2 = \infty$, $a_3 = -1$, $c = 1$
- $1/a_1 = 1$, $1/a_2 = 0$, $1/a_3 = -1$, $1/c = 1$
- Não existem frações a eliminar
- $(10\bar{1}1)$

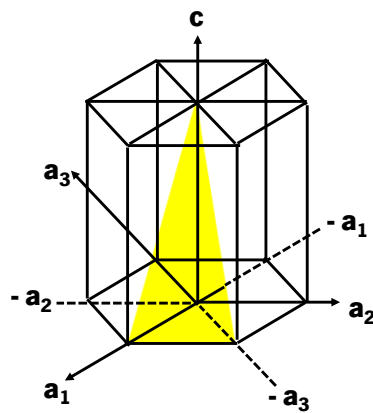


Figura 11 - Plano piramidal tipo I (amarelo). Adaptado de [69].

Plano Piramidal tipo II (cinza):

- $a_1 = 1$, $a_2 = 1$, $a_3 = -1/2$, $c = 1$
- $1/a_1 = 1$, $1/a_2 = 1$, $1/a_3 = -2$, $1/c = 1$
- Não existem frações a eliminar
- $(11\bar{2}1)$

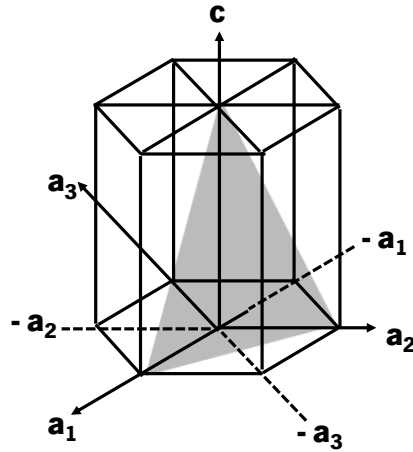


Figura 12 - Plano piramidal tipo II (cinza). Adaptado de [69].

1.3.5 – Orientações Cristalográficas

Uma orientação é o resultado físico de uma sequência de rotações. As rotações devem ser realizadas de acordo com um sistema de coordenadas [70]. Tendo em consideração às análises realizadas pela técnica de EBSD, nesta seção, será explicado como referenciar a orientação do cristal relativamente à amostra na configuração do sistema de medida.

Os eixos do sistema de coordenadas da amostra são definidos de acordo com as direções (ou superfícies importantes) associadas com a forma externa da amostra. Considerando o exemplo de uma amostra fabricada por laminação, o sistema de referência desenvolvido para este tipo de amostras considera 3 eixos ortogonais segundo as direções [71]:

- *Rolling Direction* (RD) - direção pela qual a amostra foi produzida;
- *Normal Direction* (ND) – direção normal ao plano de laminação (direção através da espessura);
- *Transverse Direction* (TD) – direção transversal.

Estas direções estão ilustradas na Figura 13 onde está representada (como exemplo) uma célula unitária do sistema cúbico pertencente à amostra e, cujo sistema de coordenadas deste cristal é 100, 010, 001. Nesta figura, os cossenos dos ângulos α_1 , β_1 e γ_1 dão a primeira linha de orientação da matriz. A matriz de orientação (g) completa é dada por [71]:

$$g = \begin{bmatrix} \cos\alpha_1 & \cos\beta_1 & \cos\gamma_1 \\ \cos\alpha_2 & \cos\beta_2 & \cos\gamma_2 \\ \cos\alpha_3 & \cos\beta_3 & \cos\gamma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix}$$

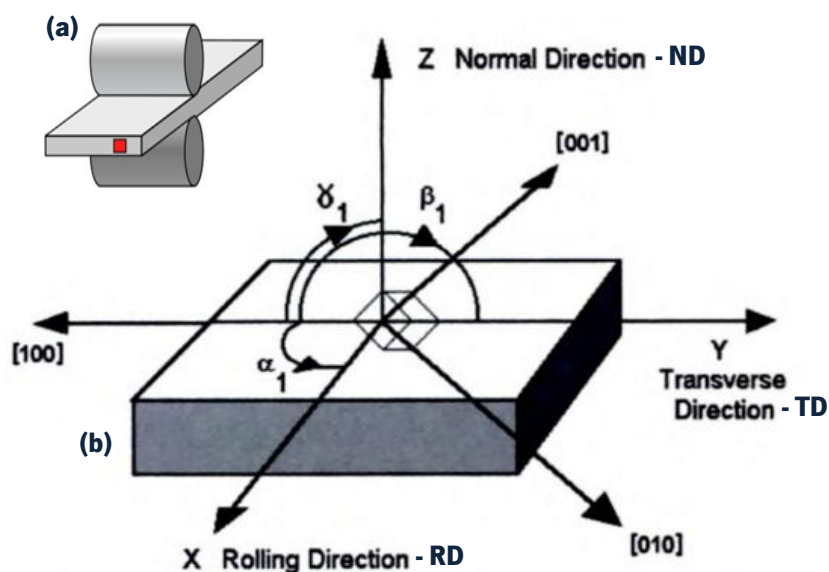


Figura 13 – (a) Ilustração representativa do processo de laminação [72]. (b) Relação entre o sistema de coordenadas XYZ (ou RD, TD, ND para uma amostra laminada). Adaptado de [71].

Por vezes não é muito fácil definir o sistema de direções associado a uma determinada amostra. Neste caso, o sistema de coordenadas da amostra pode ser escolhido arbitrariamente sendo que a normal à superfície da amostra será a superfície a partir da qual as informações de difração são obtidas (eixo Z representado na Figura 13). Os eixos X e Y são perpendiculares ao eixo Z (de acordo com a regra da “mão direita”). Normalmente, tanto o eixo X como o eixo Y (no sistema de coordenadas da amostra) são posicionados paralelamente à direção proeminente da câmara do microscópio [71].

Para a análise e apresentação de informação sobre a textura de uma amostra é convencionalmente utilizada a parametrização da orientação através de ângulos de Euler. A orientação completa de um cristal num material policristalino deve ser especificada por pelo menos três ângulos esféricos de Euler φ_1 , ϕ , φ_2 (Bunge 1993). Assume-se que a referência do cristal é paralela ao sistema de coordenadas da amostra. Os ângulos de Euler representam então a orientação relativa entre dois sistemas de coordenadas com um conjunto de três rotações sucessivas que precisam ser aplicadas a cada célula unitária para tornar os seus eixos cristalográficos (φ_1 sobre o eixo Z [001], ϕ sobre o eixo X' [100] e φ_2 sobre o eixo Z' [001]) coincidentes com o eixo da amostra [71]. Na Figura 14 está demonstrada a definição da orientação de um sistema de coordenadas, seguindo a interpretação convencional dos ângulos de Euler onde está representada a correlação entre o sistema de coordenadas da amostra X, Y e Z com o

sistema de coordenadas do cristal X' , Y' e Z' através dos ângulos de Euler usando o formalismo de Bunge.

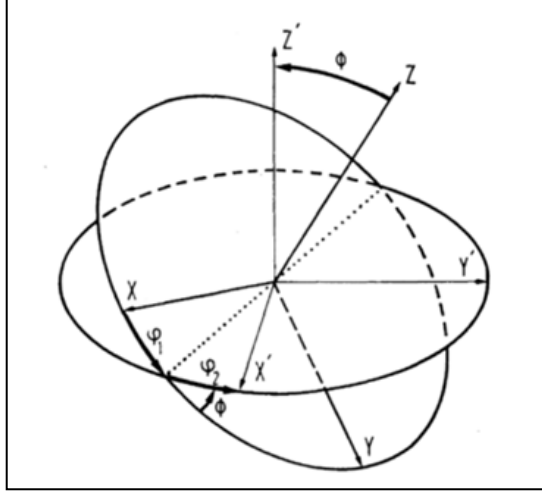


Figura 14 – Definição da orientação de um sistema de coordenadas, seguindo a interpretação convencional dos ângulos de Euler φ_1 , ϕ , φ_2 . Adaptado de [70,71].

A matriz de rotação associada aos ângulos de Euler, que representa a transformação de coordenadas relativas entre os sistema de coordenadas da amostra e o sistema de coordenadas do cristal, e dada por [1]:

$$R_{\text{Euler,Bunge}}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = \begin{bmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_2\sin\phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & \cos\varphi_2\sin\phi \\ \sin\varphi_1\sin\phi & -\cos\varphi_2\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix}$$

CAPÍTULO 2 – MÉTODO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnO:Al

Muitos são os métodos processuais utilizados na produção de filmes finos. Os mais comumente utilizados ocorrem numa câmara (reator) sob estado de vácuo onde, a partir de uma fase de vapor, dá-se diretamente a condensação do filme em fase sólida num determinado substrato. Este processo intitula-se por deposição física em fase de vapor (PVD). Embora o termo “física” venha associado a este tipo de deposição, durante o processo também podem ocorrer fenómenos químicos na formação das camadas atômicas do filme. Neste caso, o processo é denominado por deposição química de vapores – *chemical vapor deposition* (CVD) e é destinado ao conjunto de técnicas onde o crescimento do filme ocorre por reações químicas entre precursores; neste caso, há uma decomposição térmica de um ou mais precursores voláteis e a reação química ocorre próximo ao substrato onde o filme irá crescer. O filme produzido pela técnica de CVD difere consideravelmente em composição e propriedades, dos materiais utilizados de raiz [73]. Existem algumas vantagens e outras desvantagens entre os dois métodos de deposição acima mencionados. A deposição física de vapores é um processo bastante versátil no que diz respeito aos materiais utilizados, formas dos substratos e tipos de revestimento. No entanto, existem algumas limitações, nomeadamente na microestrutura dos filmes e na obtenção de revestimentos de elevado desempenho. Neste caso, existem algumas vertentes desta técnica que são adjuvantes na otimização da produção de filmes que têm por finalidade melhorar as propriedades dos mesmos, uma destas vertentes é a pulverização catódica [73]. Por outro lado, a técnica CVD não é tão versátil como a técnica de PVD, uma vez que é necessário um estudo pormenorizado sobre a conceção e ou modificação do interior do reator de modo a adequá-lo para produção de um filme específico. A vantagem desta técnica é a obtenção de filmes com elevados desempenhos.

Neste trabalho, são mencionados apenas os processos PVD que foram utilizados no estudo dos filmes de ZnO:Al, ou seja, a deposição por pulverização catódica por magnetron com fonte dc para a sua obtenção.

2.1 – Deposição por pulverização catódica

Os processos de deposição física em fase de vapor constituem processos de deposição

onde um material na forma de átomos ou moléculas é vaporizado a partir de uma fonte (sólida ou líquida [74], vapor ou gás [75]), sendo transportado na forma de vapor através de ambiente sob vácuo ou sob baixas pressões de gases (ou plasma) até à superfície do substrato, onde será então condensado [74]. O processo de PVD é utilizado na produção de filmes com espessuras que variam de poucos nanómetros a milhares de nanómetros; é também utilizado na produção de revestimentos de múltiplas camadas e estruturas independentes [74]. As principais categorias do processo PVD dividem-se em evaporação sob vácuo, deposição por pulverização e metalização iónica [74]. O processo de deposição por evaporação ocorre quando o material vaporizado termicamente a partir de uma fonte atinge o substrato sem que haja colisões (ao longo do livre percurso médio) com as moléculas de gás no espaço existente entre a fonte e o substrato. A deposição por pulverização envolve a vaporização física (não térmica) dos átomos que são ejetados a partir da superfície do alvo por transferência de momento linear e de energia, pelo bombardeamento de partículas energéticas que geralmente são iões de um gás nobre acelerados a partir do plasma, sobre a superfície do alvo [74]. O bombardeamento iónico sobre a superfície do alvo pode fazer com que os átomos sejam arrancados da sua superfície. A superfície do alvo que foi bombardeada pode atingir energia suficiente para fazer outros átomos vibrarem na superfície e, dependendo da magnitude desta vibração, estes átomos podem ser arrancados originando colisões em cascata [76]. Estes átomos arrancados e removidos da superfície do alvo são então direccionados para a superfície do substrato onde poderão ser retidos, refletidos ou re-evaporados. A Figura 15 ilustra o princípio de funcionamento da pulverização comumente usada na deposição de filmes finos.

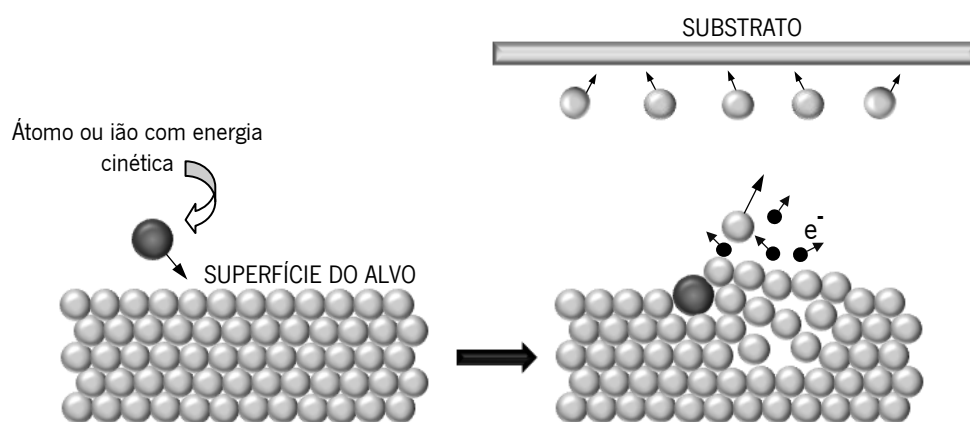


Figura 15 – Esquema representativo que ilustra o princípio de funcionamento do processo de pulverização catódica. Adaptado de [77].

No âmbito da pulverização existem outras vertentes de deposição que incluem pulverização catódica, pulverização com recurso a uma fonte dídodo, pulverização por fonte de corrente contínua (do inglês: *direct current*, dc), pulverização por radiofrequência, pulverização por magnetrão, pulverização reativa e processos mistos resultantes da combinação entre os processos de pulverização [78]. Neste trabalho, os filmes de ZnO:Al foram produzidos pela técnica de pulverização catódica por magnetrão com fonte dc pulsada (descrita na seção seguinte).

2.1.1 – Pulverização catódica com fonte dc

A pulverização catódica com fonte dc fundamenta-se na utilização de uma fonte de corrente contínua que gera um campo elétrico entre dois elétrodos onde irá ocorrer a aceleração dos eletrões envolvidos neste processo. Estes eletrões irão então colidir com os átomos neutros do gás nobre (gás de trabalho) introduzido no interior da câmara, produzindo assim a ionização destes e a formação de iões e mais eletrões livres. Este processo é cíclico e torna o sistema autossustentável e contínuo, o que faz com que o plasma seja gerado. Todo este processo é possível se houver condições satisfatórias de tensão aplicada e densidade de gás envolvidos no sistema. Ao serem acelerados para o ânodo (por exemplo, o porta-substratos), os eletrões que se encontram na câmara de vácuo podem ocasionar a ionização dos átomos do gás, no caso de ocorrerem colisões entre estes. Os iões do gás formados serão acelerados na direção do cátodo, provocando a erosão do alvo e a emissão de eletrões secundários formados no processo [6,79].

2.1.2 – Pulverização catódica por magnetrão com fonte dc

O processo de deposição por pulverização catódica com recurso a utilização de magnetrão é a variante mais utilizada na técnica de pulverização com fonte dc [78]. Isso deve-se ao facto de que neste processo a taxa de deposição é mais elevada e a pressão de operação e a voltagem podem ser reduzidas (quando comparadas com outras técnicas). As partículas pulverizadas podem atingir o substrato com maior facilidade, uma vez que a baixa pressão há uma menor incidência de colisões entre estas partículas, resultando assim numa maior taxa de deposição [78]. A este tipo de configuração é adicionado um campo magnético com linhas de fluxo

perpendiculares ao campo elétrico e paralelas à superfície do alvo. A presença do campo magnético induz nos elétrons um movimento circular ao qual se sobrepõe a velocidade de deriva fazendo com que se desloquem com uma trajetória helicoidal/cicloidal [6]. No processo de pulverização, os íons projetam os átomos do alvo. Estes átomos ejetados não têm carga (são neutrais), daí que são dirigidos para o porta-substratos para revestir a amostra. Na configuração descrita na Figura 16 é possível confinar os elétrons na zona do alvo, aumentando a probabilidade de ionização e colisão entre elétron-átomo, tornando-se a pulverização mais eficaz, resultando num aumento da eficiência no transporte de partículas extraídas do alvo [80]. Assim, embora o percurso dos elétrons seja restrito às proximidades do alvo, a probabilidade de colisão entre elétron – átomo do gás e posterior ionização aumenta substancialmente. Durante as colisões, os elétrons perdem velocidade e imobilizam-se antes de atingir o alvo, no entanto são novamente acelerados por ação de um campo eléctrico, que possibilita o percurso helicoidal acima descrito. O aumento do rendimento de ionização junto aos magnetrões resulta num plasma mais denso na região do alvo, que conduz a um aumento do bombardeamento iónico do alvo e a uma redução do bombardeamento do substrato pelos elétrons (uma vez que o confinamento dos elétrons pelo campo magnético provoca a concentração na zona do alvo [80]), impedindo o aquecimento do substrato por colisão destes elétrons [6,80–83]. A Figura 16 mostra uma representação esquemática dos fenómenos que ocorrem na pulverização catódica por magnetrão.

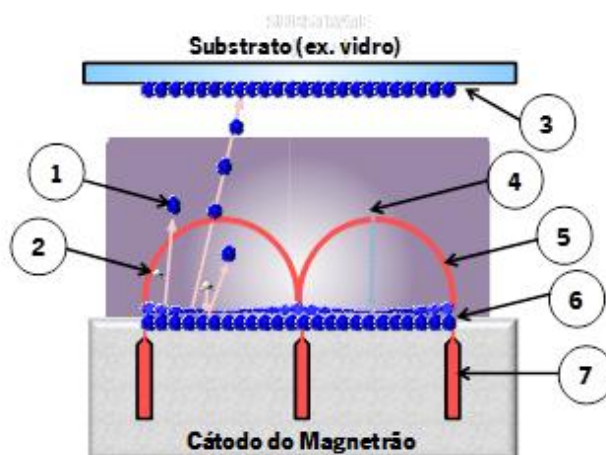


Figura 16 - Representação esquemática dos fenómenos que ocorrem na pulverização catódica por magnetrão: 1 – Superfície do átomo ejetado do alvo; 2 – íons de argon acelerados ao alvo; 3 – revestimento; 4 – campo elétrico; 5 – campo magnético; 6 – alvo; 7 – íman. Adaptado de [84].

Esta técnica de pulverização apresenta uma desvantagem importante que consiste no subaproveitamento do alvo, uma vez que com esta configuração estabelece-se uma zona de erosão preferencial [6,80,82]. Esta limitação pode ser contornada promovendo um movimento relativo do alvo em relação ao magnete (erosão do alvo mais uniforme), o que permite um aumento da porção de material do alvo utilizado [6]. A Figura 17 mostra um gráfico do perfil de profundidades de erosão do alvo (a) e uma imagem do alvo erodido (b) [85].

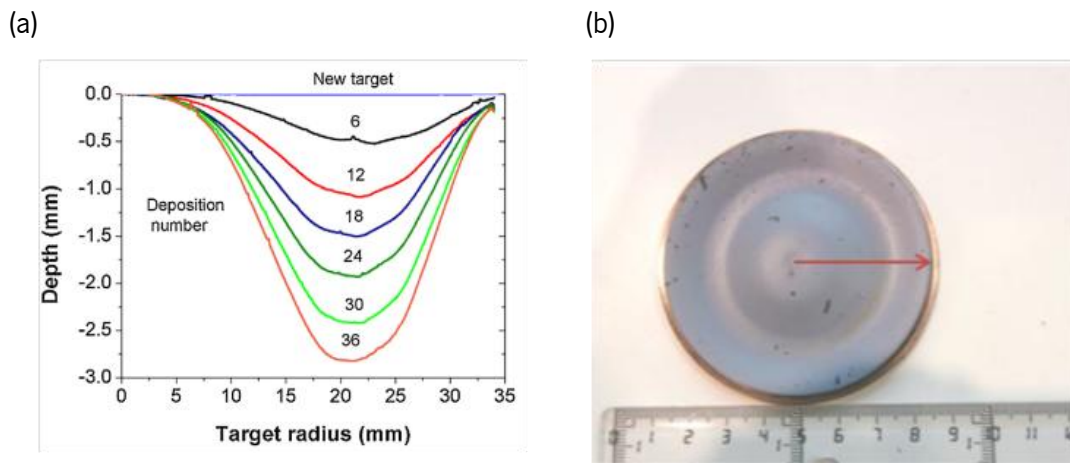


Figura 17- (a) Erosão do alvo (perfil de profundidade) para diferentes processos analisados durante a utilização completa do alvo; (b) Imagem do alvo erodido (a seta indica o tamanho e a direção do perfil das medições) [85].

CAPÍTULO 3 – CRESCIMENTO DOS FILMES

3.1 – Crescimento dos filmes

As propriedades dos filmes estão normalmente relacionadas com a variação dos parâmetros de deposição [74,78,86]. Estes, por sua vez, influenciam o modo de como ocorre a formação do filme desde o início do seu crescimento até à sua estrutura final. O controlo do tamanho de grão, a morfologia e a cristalinidade representam um dos principais fatores a ter em consideração na formação de praticamente todos os filmes e revestimentos [78]. Deste modo, é útil discutir o início da formação do filme até à sua estrutura final. As etapas de crescimento do filme incluem a condensação e nucleação dos adátomos¹ na superfície do substrato, o crescimento do núcleo e a coalescência das ilhas formadas pela união de núcleos, a formação da interface e o crescimento do filme [74].

Os átomos que colidem com a superfície do substrato, em ambiente sob vácuo, podem exercer três ações distintas que consistem em serem refletidos imediatamente após a colisão, ou serem condensados na superfície ou serem re-evaporados após um tempo de residência [74]. No caso em que os átomos são refletidos, estes têm de ter energia cinética suficiente para escapar da superfície do substrato [87]. A reflexão é mais provável quando a energia do átomo incidente excede o limiar da energia que está relacionada ao calor latente de evaporação e à eficiência da transferência de energia à rede [87]. Os átomos que não reagem imediatamente com a superfície podem adquirir um certo grau de mobilidade sobre a mesma antes de serem condensados na superfície. A estes átomos que se movem sobre a superfície, dá-se o nome de adátomos. Esta mobilidade depende da energia do adátomo, da interação entre adátomo e superfície (ligações químicas) e da temperatura da superfície. Além disso, a mobilidade pode variar consoante a ocorrência de mudanças químicas ou cristalográficas. A difusão dos adátomos à superfície é afetada pelo fato de diferentes planos cristalográficos da superfície possuírem diferentes energias livres; deste modo, tem-se que diferentes planos cristalográficos terão diferentes taxas de crescimento durante a condensação do adátomo. Os átomos que não condensam na superfície podem ser re-evaporados sendo esta re-evaporação função da fraca

¹ Átomos com mobilidade sobre uma superfície.

energia de ligação entre os adátomos e a superfície, da temperatura da superfície e do fluxo de adátomos [74].

Antes da condensação do adátomo, ocorre um fenómeno onde os átomos e moléculas interagem com uma região de transição entre a fase gasosa e a fase sólida (superfície do substrato). A este fenómeno dá-se o nome de adsorção que é caracterizada por dois géneros (a física e a química) e estão relacionadas com a força de interação atómica. Na adsorção física, os átomos que chegam à superfície interagem com esta e aderem-na (fracamente) devido à força de ligação atómica entre os átomos (ou moléculas) e a superfície do substrato ser do tipo van der Waals [78,88]. Com a adsorção física, normalmente forma-se somente uma monocamada. No tipo de adsorção química, existe uma modificação da identidade original dos átomos através de ligações iónicas ou covalentes destes com os átomos do substrato [78]. Quando ocorre a perda de energia de ligação entre os átomos, estes condensam-se na superfície. Esta perda de energia é devida a reações químicas entre os átomos da superfície do substrato. Os átomos condensados reagem com a superfície formando ligações químicas entre átomo/átomo. Estas ligações químicas podem ser: por ligações metálicas (homopolar), onde os átomos partilham eletrões da mesma orbital; por ligações eletroestáticas (Coulomb ou heteropolar), onde os iões são formados devido à perda ou o ganho de eletrões; ou por atração eletroestática (forças de van der Waals), devido à polarização dos átomos [74]. Se a interação entre átomo/átomo é forte suficiente e a mobilidade é baixa, então cada superfície atómica pode atuar como um local de nucleação [74]. Caso a interação entre o adátomo e a superfície seja fraca e a mobilidade elevada, então os adátomos irão condensar em sítios preferenciais de nucleação onde haja forte ligação, quer devido a uma mudança química, ou devido a um aumento do número de coordenação [74]. Tais sítios preferenciais para a nucleação podem ser, como por exemplo, heterogeneidade na morfologia superficial do substrato (defeitos como degraus, riscos), defeitos de rede na superfície, fronteiras de grãos, impurezas, orientações cristalográficas diferentes, etc. Se a ligação química resultante entre o átomo condensado e a superfície é forte, diz-se que o átomo foi adsorvido quimicamente [74]. Procede-se então a nucleação com a interação entre adátomos que formam aglomerados. A partir deste ponto, começa a ocorrer o crescimento dos grãos. Este crescimento decorre no sentido em que haja uma diminuição da energia livre associada aos seus contornos, ou seja, às superfícies fronteiriças entre os grãos. Este processo é contínuo de modo que as interfaces vão sendo eliminadas e é interrompido quando o arranjo se

torna metastável. O átomo deslocado da sua posição de equilíbrio no reticulado, na ausência de um número de grãos vizinhos mais próximos, tende a mudar o número de coordenação de modo a posicionar-se de uma forma mais estável. No entanto, existe no material uma tendência de minimização de superfície por unidade de volume, o que quer dizer que o processo é contínuo até que se forme uma configuração estável sem tendência para a migração o que corresponde a tornar o raio de curvatura infinito (ou interface reta). O ângulo entre os contornos de grãos e a curvatura são os princípios geométricos que regem o crescimento dos grãos. Os grãos com acentuada curvatura tendem a ser suplantados pelos maiores, podendo-se dizer que os grãos maiores crescem à custa dos menores [89].

A partir da nucleação onde ocorre a interação entre os adátomos que formam aglomerados podem ocorrer três tipos de mecanismos de crescimento do filme (Figura 18): em ilha (ou Volmer-Weber), caracterizado pelo crescimento tridimensional e formação de ilhas; em camadas (ou Frank-Van der Merwe), caracterizado por um crescimento nuclear bidimensional; ou Stranski-Krastanov [78], caracterizado pela conjunção dos dois tipos de mecanismos anteriormente descritos. O mecanismo de crescimento que ocorre em filmes pelo processo de Volmer-Weber, ou crescimento tridimensional de ilhas (Figura 18 (a)), acontece quando, na deposição, a ligação entre átomos ou moléculas é mais forte do que a ligação ao substrato [78,90].

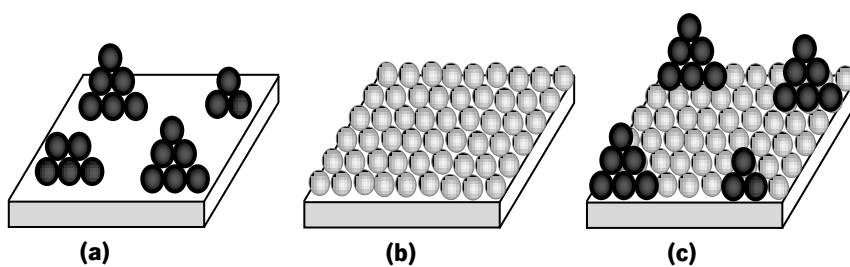


Figura 18 - Mecanismos de crescimento do filme: (a) em ilha; (b) em camadas; (c) em ilha conjugado com o crescimento em camada (Stranski-Krastanov). As esferas pretas caracterizam o crescimento em ilhas e as esferas cinzas caracterizam o crescimento em camada. Adaptado de [78].

A micrografia MEV da Figura 19 mostra a topografia da superfície de um filme de ZnO:Al com espessura de 1930 nm evidenciando o crescimento tridimensional do filme.

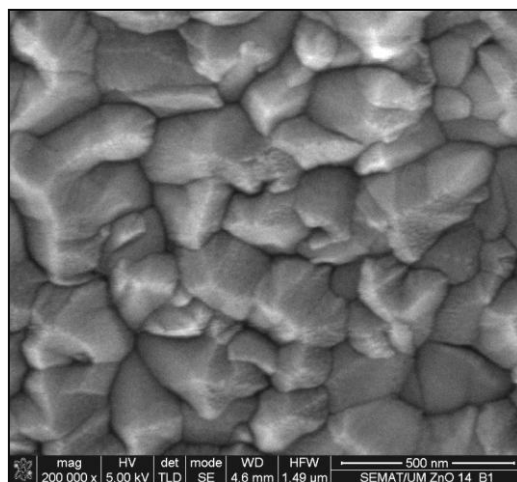


Figura 19 – Micrografia da superfície do filme de ZnO:Al (obtida pelo microscópio eletrônico de varrimento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)) evidenciando o crescimento tridimensional do filme.

3.2 – Influência da superfície do substrato e interação com o filme

Na seção anterior, foi descrito o fenômeno de crescimento dos filmes a partir de átomos que chegam à superfície de deposição (substrato), sem tomar em consideração a influência desta superfície no crescimento dos filmes. Nesta seção é discutida a influência da superfície do substrato e a interação desta com o crescimento do filme. O crescimento do filme é um fenômeno complexo controlado pela interação entre a termodinâmica e as forças cinéticas de condução. Para se ter um entendimento fundamental sobre o processo da evolução microestrutural e morfologia da superfície dos filmes, são requeridos conhecimentos sobre a dinâmica de superfície à escala atômica [91].

3.2.1 – Tensão superficial e energia de superfície

A tensão superficial é um efeito físico que ocorre na interface entre duas fases químicas. Esta propriedade é ocasionada pelas forças de coesão entre átomos/moléculas, cuja resultante vetorial é diferente na interface. Entende-se por interface a região tridimensional intermédia entre duas fases em contato. A energia de superfície resulta da ligação não simétrica da superfície átomos/moléculas em contato com o vapor e é medida por unidade de área. A tensão superficial define-se ainda pela energia necessária para aumentar uma superfície tanto isotermicamente

como reversivelmente. Aumentar a superfície de um material significa deslocar átomos para uma região de maior energia. Deste modo, criar ou aumentar uma superfície exige trabalho envolvido. Energia superficial é definida como a energia envolvida na variação da área superficial de uma unidade de área. A tensão superficial é também apresentada como a força aplicada para formar uma unidade de comprimento de superfície [88]. Existem alguns fatores que influenciam a tensão superficial como por exemplo a temperatura e fatores químicos. O aumento da temperatura promove uma diminuição da tensão superficial como consequência da diminuição da interação entre os átomos. Os fatores químicos, como por exemplo surfactantes, também tendem a minimizar a tensão superficial. Como a tensão superficial atua de forma a diminuir a energia livre de superfície, são originados alguns efeitos como superfícies curvas, capilaridade, formação de gotas, coalescência de gotículas, dispersão de gotículas e pressão interna de bolhas [92].

3.2.2 – Energia de superfície e teorema de Wulff

A tensão superficial de um sólido cristalino depende da orientação cristalográfica do sólido. Numa situação de equilíbrio, o cristal tem uma forma específica para uma determinada temperatura, no entanto, no caso dos filmes finos, a situação é de não equilíbrio devido à forma plana do filme ou das variadas e pequenas cristalites distribuídas na superfície do substrato. A situação de equilíbrio neste caso deveria satisfazer a condição em que as faces do cristal, de acordo com os índices de Miller $\{hkl\}$, fiquem expostas a regiões onde as energias superficiais (γ) dependam da orientação do cristal [88]. Um método conveniente de representar a variação da energia livre superficial com a orientação superficial em três dimensões é construir uma superfície de forma que a energia livre de qualquer plano é igual à distância entre a superfície e a origem quando medidos ao longo da normal do plano em questão [93]. A Figura 20 mostra uma possível seção $(1\bar{1}0)$ a partir do gráfico γ de um cristal cúbico de faces centradas (CFC). O comprimento AO representa a energia livre do plano superficial cuja normal é horizontal a direção AO. Assim $OB = \gamma(001)$, $OC = \gamma(111)$, etc. Este tipo de representação polar de γ tem propriedades úteis de prever a morfologia de equilíbrio de um monocristal isolado [93]. Para um cristal isolado circundado por vários planos A_1, A_2 , etc. com energias γ_1, γ_2 , etc. a energia superficial total irá ser a soma de $A_1\gamma_1 + A_2\gamma_2 + \dots$. A forma de equilíbrio tem a propriedade que

$\sum A_i \gamma_i$ é mínimo e a morfologia que satisfaz esta condição é apresentada pela construção de Wulff. Para cada ponto γ na superfície, por exemplo, o ponto A, um plano é desenhado pelo ponto em questão e a normal ao vetor raio AO. A morfologia de equilíbrio é então o envelope interno de cada plano. Assim, quando o gráfico de γ contém extremidades agudas, a morfologia de equilíbrio é um poliedro com grandes facetas, apresentando o menor valor de energia livre interfacial [93,94]. O teorema de Wulff prediz que a morfologia de equilíbrio está formada por partes dos planos de Wulff que podem ser alcançados da origem sem intercepar nenhum outro plano Wulff [93].

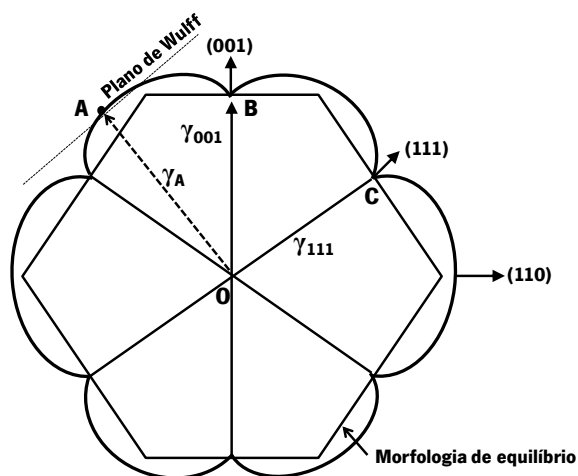


Figura 20 - Uma possível seção $(1\bar{1}0)$ a partir do gráfico γ de um cristal CFC. Adaptado de [93,95].

3.2.3 – Cinética de crescimento do cristal

Fenômenos de equilíbrio são descritos pela termodinâmica e, numa escala microscópica, por mecânica estatística. No entanto, grande parte da ciência de materiais refere-se à cinética, em que a taxa de mudança de estruturas metastáveis (ou da sua incapacidade de mudança) é dominante. Um efeito de equilíbrio é a pressão de vapor de um cristal de um elemento puro; um efeito cinético típico é o crescimento do cristal a partir do vapor [88].

Em muitas técnicas de deposição na fase de vapor, o filme em crescimento não está em equilíbrio termodinâmico (devido à forma plana do filme ou das variadas e pequenas cristalites distribuídas na superfície do substrato), por isso, é conveniente que os efeitos cinéticos sejam considerados. Devido à limitação da difusão superficial, o material depositado não consegue rearranjar-se de modo a minimizar a energia de superfície. A supersaturação elevada do vapor

conduz a uma grande velocidade de nucleação, e efeitos cinéticos conduzirão à ocorrência de diferentes modos de crescimento [96]: em ilha (ou Volmer-Weber), em camadas (ou Frank-Van der Merwe), ou Stranski-Krastanov [78], anteriormente descritos.

Segundo o artigo clássico de Burton, Cabrera e Frank (1951) sobre o crescimento de cristal, citado na literatura [88], considera além da termodinâmica (situação de equilíbrio) também o que acontece ao sistema fora do equilíbrio. Neste caso, foram considerados a presença de torções, das bordas e também dos defeitos, em particular deslocamentos em parafuso; no entanto, somente alguns casos mais simples são considerados de modo a poder introduzir-se termos e estabelecer algumas maneiras de descrever os processos de superfície.

A primeira consideração resume-se a definir a supersaturação e força motriz termodinâmica, sendo a supersaturação a força motriz para todas as transformações de fases. A diferença entre o potencial químico instável do componente e o potencial químico do componente em uma fase termodinamicamente estável é zero no equilíbrio, positivo durante a condensação e negativo durante a sublimação ou evaporação. A condição para que o cristal cresça é que o componente na fase cristalina tenha um potencial químico menor do que teria na fase a partir da qual se está formando. Na segunda consideração, um átomo pode ser adsorvido na superfície com energia de adsorção positiva relativa a zero no vapor. Em terceiro, considera-se que o átomo que chega pode-se difundir à superfície com energia inferior à energia de adsorção.

Das considerações acima definidas pode-se resumir que o crescimento de um cristal é difícil numa superfície perfeita, e uma supersaturação substancial é requerida. Quando o crescimento ocorre, prossegue através de estágios de nucleação e de crescimento, com monocamadas de ilhas grossas nucleadas antes que o crescimento possa prosseguir. Além disso, uma borda, ou degrau na superfície captura átomos presentes dentro de uma zona com determinada largura. Se apenas etapas individuais ocorrem na superfície, estes crescerão, e a superfície resultante crescerá muito mais lentamente. Em geral, superfícies rugosas e irregulares crescem mais rapidamente do que superfícies lisas, de modo que a forma final do crescimento consiste inteiramente de faces de crescimento lento. A presença de uma deslocamento em parafuso no cristal promove uma etapa (ou várias) onde um adátomo que chega à borda de uma ilha se move imediatamente para um sítio específico de forma a seguir a sequência de crescimento em espiral.

CAPÍTULO 4 – MÉTODOS DE ANÁLISES DOS FILMES DE ZnO:Al

Este capítulo destina-se a descrever os fundamentos teóricos das técnicas de análise utilizadas na caracterização dos filmes de ZnO:Al a fim de se poder obter um entendimento sobre como o material responde às solicitações a ele impostas quando submetido a um tipo de teste.

4.1 – Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento constitui uma técnica útil e de elevada qualidade no que respeita a caracterização de materiais, em particular com aplicações em nanotecnologia. Embora em tamanho reduzido, os nanomateriais possuem propriedades (físicas, químicas, biológicas, estruturais, etc...) que são potencialmente úteis e destinadas a aplicações específicas. O emprego da técnica de MEV está vocacionado para a caracterização estrutural e morfológica destes materiais cujas dimensões não permitem a sua observação e análise à vista desarmada.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento consiste num feixe de eletrões que é emitido através da fonte (de eletrões) com uma energia cinética previamente selecionada [97]. Este feixe de eletrões acelerados apresenta um comportamento ondulatório associado a um comprimento de onda que é representado pela fórmula de Broglie através da seguinte relação:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{(Eq. 9)}$$

onde h é a constante de Planck, m é a massa do eletrão e v é a velocidade de deslocamento dos eletrões. Este feixe atravessa um sistema de lentes eletromagnéticas e electroestáticas e incide na superfície da amostra [98]. O sistema ótico eletromagnético é composto por lentes convergentes e diafragmas que controlam a intensidade e a geometria do feixe e permitem a sua focagem na superfície da amostra. Este sistema também integra elementos para o alinhamento e a correção da geometria do feixe (correção do astigmatismo) [97]. A digitalização do sinal gerador, alimentado por sistemas de deflexão, move o feixe num padrão de varrimento sobre a superfície da amostra e a respetiva imagem dessa topografia é obtida num monitor, sendo o brilho em cada ponto determinado pela intensidade das radiações emitidas da superfície

[97,98]. Os elétrons que colidem com a amostra reagem na superfície produzindo três tipos básicos de sinal: elétrons retrodifundidos, elétrons secundários e raios X [98]. O sistema de detecção capta estes sinais, converte-os num sinal elétrico que é amplificado e enviado para a unidade de controlo do computador e é exibido no monitor [98]. A Figura 21 mostra o esquema dos componentes do microscópio eletrónico de varrimento, que combinados produzem a imagem da amostra.

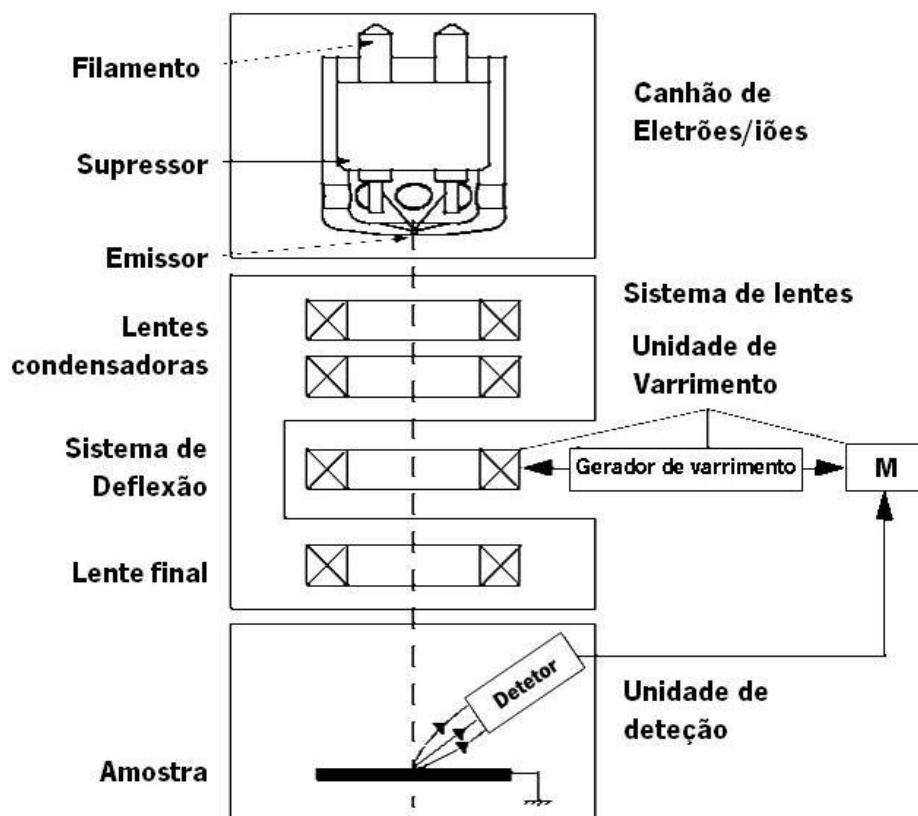


Figura 21 – Esquema representativo do Microscópio eletrónico de varrimento.²

Como já foi referido anteriormente, a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido pela interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra [99]. Quando o feixe de elétrons incide na superfície da amostra, interage com os átomos da mesma [100]. Consequentemente é necessário uma compreensão sobre as possíveis interações entre os elétrons e os átomos da amostra de modo a se poder interpretar os resultados produzidos pelo microscópio eletrónico de varrimento [101]. Aquando da incidência dos elétrons nos átomos da

² Figura esquemática retirada do manual do microscópio eletrónico de varrimento - The Nova NanoSEM User's Operation Manual - 4022 290 3160 - 4th Edition - 21/08/2006.

amostra, estes sofrem uma variação da sua velocidade inicial e, consequentemente, alteração na sua trajetória [100]. Se a mudança da trajetória dos elétrons ocorre sem que estes tenham perda da sua energia cinética, então diz-se que as interações são elásticas. No caso em que a mudança da trajetória se faz acompanhar de perda de energia, a interação é considerada inelástica. A interação inelástica pode ocorrer em condições distintas tais como: a) interação com elétrons de menor energia de ligação, com reduzida perda de energia do elétron primário e emissão de um elétron de baixa energia [97]; b) interação com os elétrons do cerne atômico, com ejeção de um elétron, e no regresso do átomo ao estado de equilíbrio com emissão de um fóton de raios X ou de um elétron Auger com energia quantificada e característica do elemento químico envolvido [97]; c) interação com campo eléctrico do núcleo com emissão de espectro contínuo de raios X, por desaceleração do elétron [97]. As radiações mais importantes disponíveis por microscopia eletrónica de varrimento são os elétrons secundários (ES), os elétrons retrodifundidos (ER) e os raios X (RX) [97]. A Figura 22 ilustra a incidência dos elétrons sobre a amostra demonstrando as várias interações resultantes e as profundidades nas quais estas são geradas.

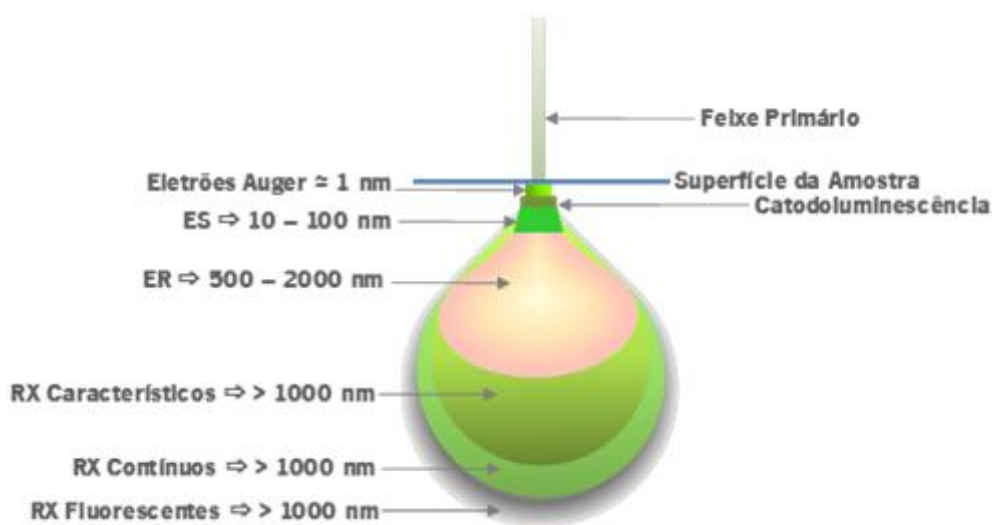


Figura 22- Diferentes tipos de sinais provenientes de diferentes volumes de interação. Adaptado de [102].

Nas secções seguintes serão abordadas as radiações de interesse que ocorrem em MEV quando realizadas análises que utilizam o método de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD).

4.1.1 – Radiação e detecção por elétrons secundários

Os elétrons secundários (ES) são elétrons emitidos da superfície da amostra. Apresentam baixa energia ($< 50\text{eV}$) e têm origem nos processos de interação não elástica dos elétrons primários e retrodifundidos com os elétrons de menor energia de ligação. Além disso, sua emissão depende fortemente do ângulo entre o feixe eletrónico e a superfície no local de impacto [1,97]. A dependência angular da fração de elétrons secundários emitidos (η_{ES}) por uma superfície relativamente ao número de elétrons incidentes (η_{ES_0}) está referenciada pela seguinte expressão [1]:

$$\eta_{\text{ES}}(\theta) = \eta_{\text{ES}_0} \cdot \sec(\theta)^n \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo,

$$\eta_{\text{ES}} = \frac{I_{\text{ES}}}{I_0} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde I_{ES} e I_0 são as correntes de elétrons secundários e primários, respetivamente. O expoente n indica o contraste topográfico da emissão secundária do material uma vez que quanto maior for o n , mais acentuada é a variação de sinal com a topografia. Assim, as regiões inclinadas na superfície correspondem a zonas mais brilhantes nas imagens obtidas, induzindo uma perceção tridimensional da topografia na zona observada [1], onde os relevos da amostra apresentam-se com um aspeto semelhante ao que veríamos a olho nu ou com uma lupa de igual ampliação.

A trajetória dos elétrons secundários é sensível aos campos elétricos ou magnéticos existentes à superfície da amostra, devido à sua baixa energia. As imagens obtidas por detecção de elétrons secundários podem apresentar contraste resultante de diferenças locais de potencial eléctrico ou campos magnéticos de fuga. A detecção de elétrons secundários pode ser realizada por um detetor designado por Everhart-Thornley (ETD); este tipo de detetor de cintilação e fotomultiplicador monitoriza os elétrons gerados pela interação do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra. Este tipo de detecção é dominante em observações por MEV devido à obtenção de imagens de boa qualidade em condições de varrimento rápido. A Figura 23 mostra um exemplo de uma imagem obtida com o detetor de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD), evidenciando a topografia característica de uma amostra de Si.

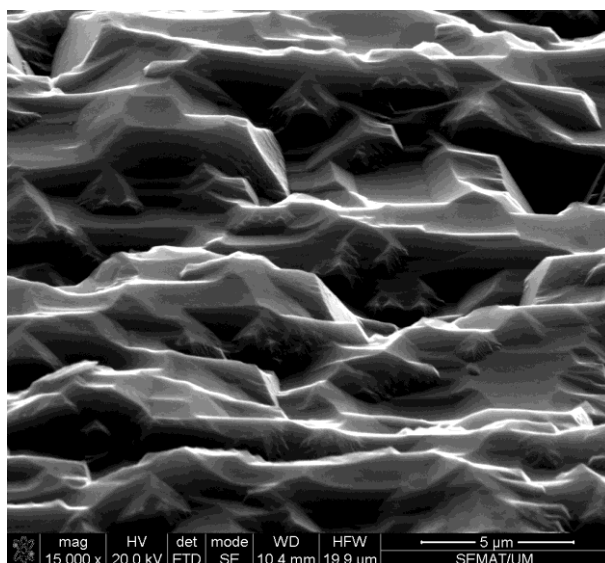


Figura 23 – Micrografia obtida com o detector de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD), evidenciando a topografia característica de uma amostra de Si.

4.1.2. – Radiação e Detecção por elétrons retrodifundidos

Os elétrons retrodifundidos (ER) são elétrons emitidos desde uma profundidade entre 1 – 2 μm abaixo superfície da amostra, apresentam uma elevada energia, próxima da energia dos elétrons primários (com perdas reduzidas de energia devido às colisões inelásticas) e têm origem nos processos de interação elástica. Através deste tipo de radiação e detecção, é possível obter-se informação sobre propriedades físicas e químicas locais dos materiais [1,97]. A detecção por este tipo de emissão caracteriza-se pelo facto de o coeficiente de retrodifusão (η) ser uma função crescente com o número atômico (Z) da amostra.

$$\eta(\theta) = \frac{I_{ER}}{I_0} = (1 + \cos(\theta))^{-\frac{9}{\sqrt{Z}}} \quad \text{(Eq. 12)}$$

onde I_{ER} e I_0 são respetivamente a corrente dos elétrons retrodifundidos e a corrente do feixe primário, e θ corresponde ao ângulo de incidência medido em relação à normal da superfície. Tal como acontece com os elétrons secundários, a intensidade de emissão de elétrons retrodifundidos é crescente com o ângulo de incidência (θ), mas a sua emissão é fortemente direcional, com um máximo próximo da direção de reflexão especular [97]. A Figura 24 mostra dois gráficos representativos da equação 12. Na Figura 24 (a) é possível verificar o aumento da emissão de ER com o aumento do número atômico, sendo esta a razão o fato de a intensidade

ER ser útil na análise da composição da amostra. O gráfico da Figura 24 (b) evidencia a emissão de ER em função do ângulo de incidência. Neste caso, a retrodifusão é mínima para uma incidência vertical ($\theta=0^\circ$) e é máxima para uma incidência rasante ($\theta=90^\circ$). Quando a posição da incidência situa-se verticalmente (que é utilizada para o modo de imagem de ER) há maior interação entre o feixe primário e o material, no entanto a intensidade de corrente de ER é mínima, o que se converte numa desvantagem do ponto de vista das condições de detecção do sinal. Em contrapartida, para incidência rasante atinge-se a melhor situação ($\eta_{ER} \sim 1$) do ponto de vista da intensidade de ER, mas neste caso estes elétrons praticamente não contêm informação sobre o material já que quase não interagem com a amostra [1].

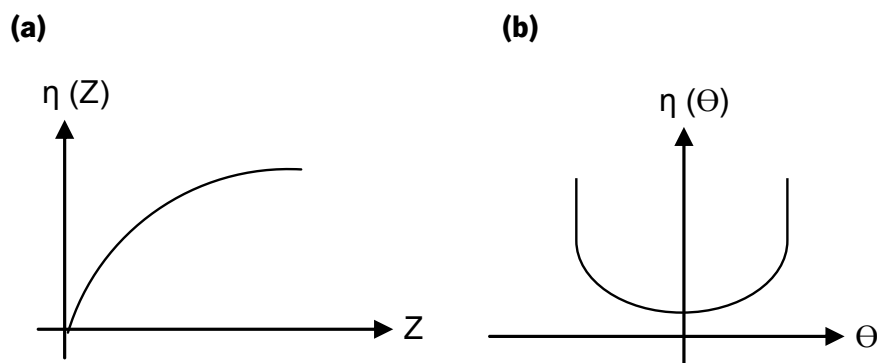


Figura 24 – Representação do coeficiente de retrodifusão em função do número atômico (Z) (a) e em função do ângulo de incidência θ (b).

A direção de emergência dos ER constitui uma característica importante deste tipo de elétrons. A direção predominante de retrodifusão refere-se à direção especular relativamente à orientação feixe-amostra [1,103] (Figura 25). Devido a esta propriedade, é possível obter imagens com contraste topográfico em virtude de efeitos de sombra na superfície que são resultantes da posição relativa entre a amostra e o detetor de ER. No entanto, a utilização de detetores convencionais de elétrons secundários (Everhart-Thornley (ETD)) é considerada a mais adequada para obtenção de imagens com informação sobre a topografia. A Figura 25 mostra a variação do coeficiente de retrodifusão em função do ângulo de emergência para um material amorfo. No caso de materiais cristalinos, o coeficiente de retrodifusão apresenta pequenas perturbações na sua distribuição angular devido à interação do feixe incidente com a estrutura cristalina e a este fenómeno intitula-se por *efeito de channeling* (Figura 26). Estas pequenas perturbações variam apenas entre 3 e 5% [1,104] e dependem da estrutura cristalina local da amostra e da sua orientação face à superfície [1].

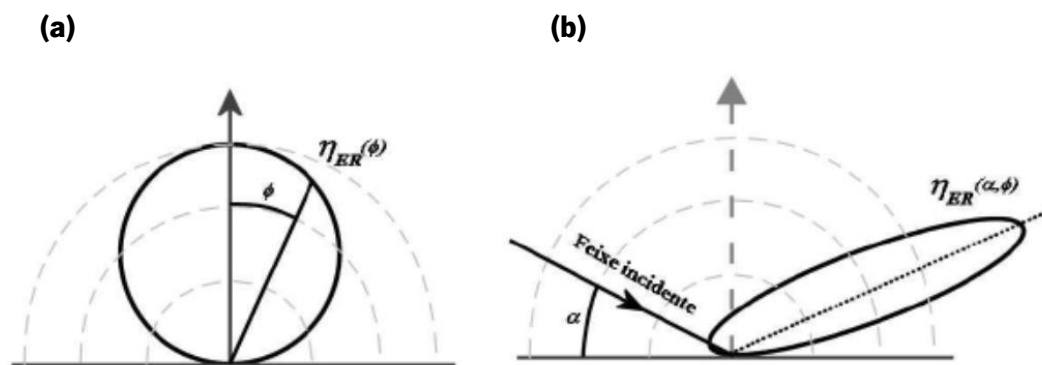


Figura 25 - Gráficos polares da emissão de ER nas situações de incidência normal (a) e incidência segundo um ângulo α (b). Adaptado de [1].

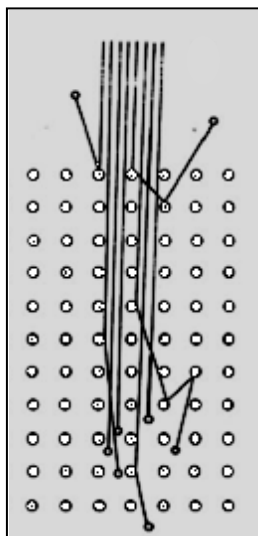


Figura 26 - A profundidade de penetração de um feixe de elétrons numa rede cristalina varia com a orientação relativamente ao cristal, dando origem ao efeito de channeling. Adaptado de [1,104].

Na Figura 27 é possível observar imagens obtidas pelos dois tipos de deteção (ES e ER). Ambas apresentam fortes contrastes topográficos, no entanto, no modo ES é possível observar maiores detalhes sobre a topografia enquanto que no modo ER o contraste é relativo à variação de composição química local, cuja intensidade é tanto maior quanto maior for o número atômico dos elementos constituintes da amostra. Neste caso a resolução das imagens obtidas depende fundamentalmente da energia do feixe incidente e do número atômico médio local do material.

A deteção de elétrons retrodifundidos realiza-se normalmente por dois tipos de detetores que operam segundo princípios diferentes: um é o de estado sólido (semicondutor) e o outro é o que utiliza um cintilador para a deteção dos elétrons retrodifundidos. O detetor de estado sólido

opera com base na carga induzida (pares elétron-lacuna) numa junção de semicondutor, onde gera uma corrente elétrica no circuito exterior cuja intensidade é crescente com a intensidade do fluxo eletrônico incidente e com a respetiva energia. Os detetores de cintilador funcionam por deteção direta dos eletrões retrodifundidos num conjunto cintilador/fotomultiplicador, com vantagem de maior sensibilidade e melhor relação sinal/ruído, embora com maiores limitações de posicionamento quando comparados aos detetores de estado sólido [97].

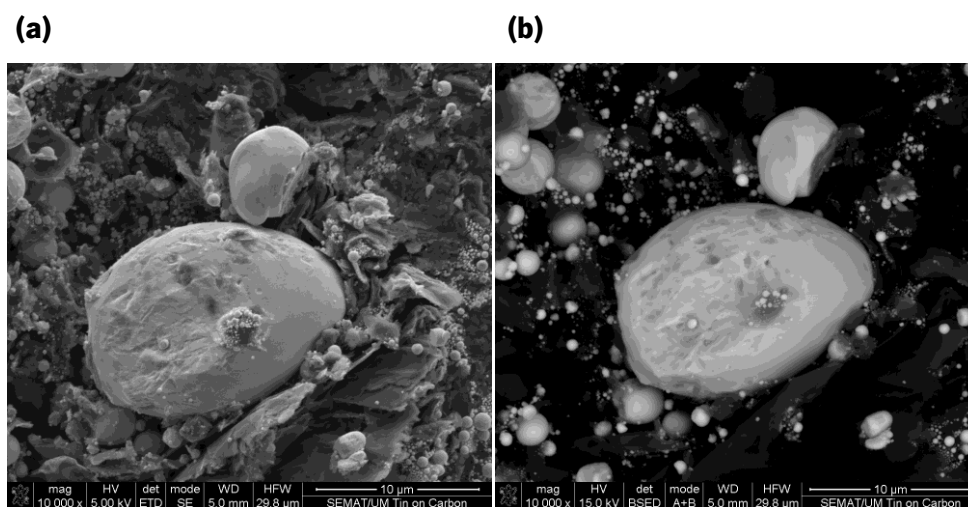


Figura 27 - Imagens obtidas por MEV de uma amostra padrão de Estanho em Carbono, nos modos SE - eletrões secundários (a) e ER – eletrões retrodifundidos (b)

4.1.3 – Radiação de raios X

Os raios X emitidos pela amostra originam-se pela interação dos eletrões do feixe primário com o campo elétrico do núcleo e dão origem a raios X contínuos resultando das interações inelásticas do feixe primário na qual os eletrões são desacelerados e perdem energia sem que ocorra a ionização de átomos na amostra. A radiação contínua forma um fundo (background) contínuo no espectro de energia dispersiva (também intitulado por radiação de frenagem – Bremsstrahlung) e sua emissão cresce com o aumento do número atômico local médio, pois a intensidade da radiação contínua está relacionada com o número atômico da amostra e com a energia do feixe de eletrões [1,100]. Quando há interação dos eletrões do feixe primário com os eletrões do cerne atômico, ou seja, de camadas mais internas do átomo causando a ionização do mesmo, irá resultar na formação da radiação característica do átomo. Neste caso, os RX são

utilizados para fins analíticos uma vez que há ejeção de um elétron do cerne atômico seguido de decaimentos dos restantes elétrons para estados de mais baixa energia. As energias dos fótons de RX emitidos neste processo permitem a identificação dos átomos emissores uma vez que o conjunto de transições eletrônicas possíveis é único para cada elemento e a energia é quantificada [1].

Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) os RX são distribuídos no espectro onde a posição dos picos identifica os elementos presentes no volume de análise. Para cada elemento, as alturas relativas dos picos presentes no espectro refletem as diferentes probabilidades de excitação e de transição entre níveis de energia. Para picos correspondentes a elementos diferentes, as áreas relativas representam diferentes concentrações, e são tanto maiores quanto maior a concentração do elemento [1,103].

4.1.4 – Difração de elétrons em MEV

A difração de elétrons retrodifundidos (EBSD) associada a microscopia eletrônica de varrimento tem vindo a ser uma ferramenta eficaz na caracterização microestrutural e cristalográfica de uma vasta gama de materiais [70,71].

Nos subcapítulos seguintes são referidos alguns conceitos relevantes para a compreensão da técnica de EBSD.

4.1.4.1. Configuração do sistema EBSD

A técnica EBSD requer uma configuração geométrica específica dentro da câmara de vácuo do microscópio de modo a promover um elevado nível de emissão de elétrons retrodifundidos. A principal configuração para assegurar a dispersão dos elétrons consiste num elevado ângulo de inclinação θ (70°) entre a superfície da amostra e o feixe de elétrons primários incidente. Os padrões de EBSD são gerados numa tela de fósforo e adquiridos pela utilização de uma câmara digital do género CCD (Dispositivo de carga acoplada - *Charged coupled device*, em inglês). A Figura 28 mostra um esquema dos parâmetros geométricos utilizados num sistema EBSD.

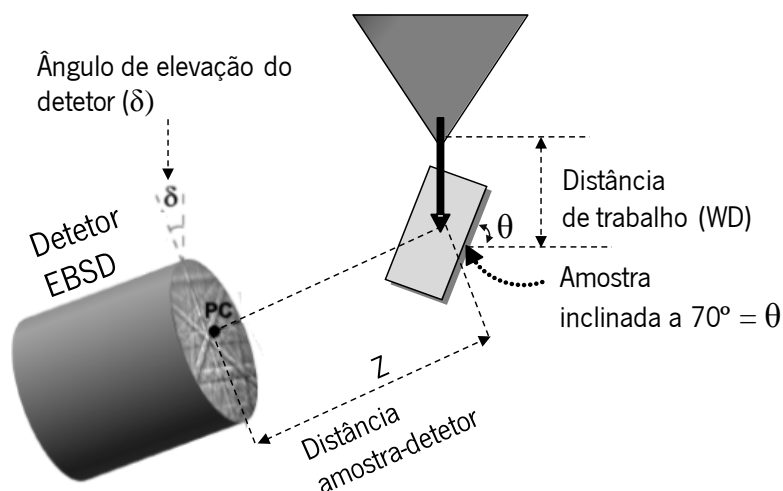


Figura 28 – Representação dos elementos geométricos que caracterizam o sistema EBSD relativamente à amostra. Adaptado de [72].

4.1.4.2. Princípios de funcionamento do sistema EBSD

O princípio da técnica de EBSD baseia-se na difração de elétrons retrodifundidos através de um feixe de elétrons convergentes que dá origem a padrões de difração designados por padrões de Kikuchi. Quando o feixe de elétrons interage com o volume da amostra (atingido por este feixe), forma-se um volume de interação. Nesse volume, uma fração significativa dos elétrons sofrem dispersão elástica. Quando a superfície da amostra se encontra fortemente inclinada (70°), a probabilidade desses elétrons conseguirem escapar da amostra é bastante grande e pode-se descrever sua trajetória como se fossem emitidos por uma fonte pontual, situada dentro do volume de interação, próximo à superfície. Esse feixe divergente de elétrons, ao percorrer as dezenas de nanómetros até à superfície, dispersa-se coerentemente nos planos cristalinos devido à sua natureza ondulatória, e sofre o fenómeno de interferência. A esta interferência chama-se difração [105]. Os elétrons retrodifundidos podem ser difratados através de planos cristalográficos paralelos à superfície de análise, de acordo com a lei de Bragg [106], dando origem ao padrão de Kikuchi, podendo este ser interpretado como uma projeção gnomónica da rede cristalina [70,71]. A lei de Bragg é enunciada pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Eq. 13})$$

onde n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda do feixe de elétron, d_{hkl} é a distância interplanar de um plano específico identificado pelos seus índices de Miller (hkl) e θ é o ângulo de incidência dos elétrons no plano difratado. No caso dos elétrons, o comprimento de onda com correção relativista (λ_e) é dado por [1]:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0V \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde:

h – é a constante de Planck

m_0 – é a massa do elétron

e – é a carga do elétron

c – é a velocidade da luz

V – é a tensão de aceleração (eV é a energia cinética)

A Figura 29 mostra um esquema representativo da projeção gnomônica na tela de fósforo representada por superfícies cônicas correspondentes à difração de Bragg que interceptam o detetor originando as linhas de Kikuchi.

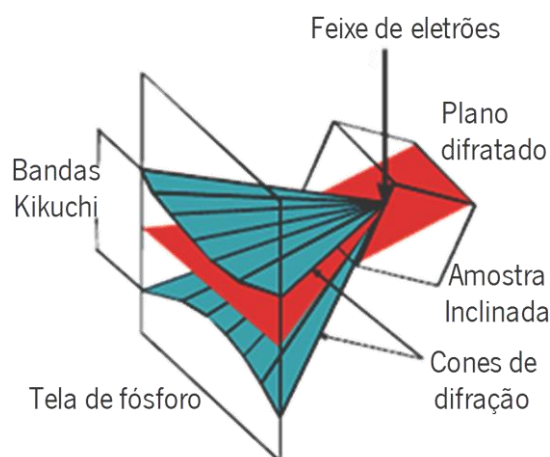


Figura 29 – Esquema dos cones de difração em relação ao plano de reflexão, a amostra e a tela de fósforo. Adaptado de [70].

De acordo com as considerações referidas, o padrão de Kikuchi corresponde à interseção de superfícies cônicas emergentes, relacionadas com as reflexões de Bragg em cada família de planos, com uma tela de fósforo [1]. A Figura 30 mostra um padrão de difração designado por

padrão de Kikuchi obtido através da análise de EBSD realizada numa amostra de filme fino de ZnO:Al.

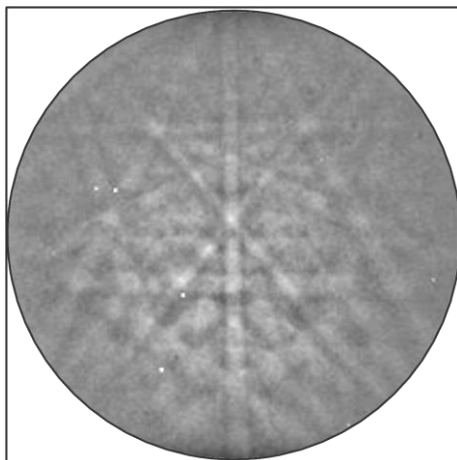


Figura 30 - Padrão de Kikuchi obtido numa amostra de filme de ZnO:Al

No padrão de Kikuchi cada banda corresponde a um plano cristalográfico distinto e a interseção das bandas define-se por polos que estão diretamente relacionados com as principais direções do cristal. A largura da banda de Kikuchi aumenta com a diminuição da distância interplanar, desde que a largura angular da banda de Kikuchi seja duas vezes o ângulo de Bragg [70]. Através de um padrão de Kikuchi é possível caracterizar a estrutura cristalina da amostra e a respetiva orientação, ao qual poderão ser extraídos parâmetros relevantes que o caracterizam, nomeadamente a posição, o ângulo e a largura das bandas, obtendo-se os resultados da caracterização através da comparação numa base de dados de cristalografia para materiais conhecidos. A este processo chama-se indexação de padrões [1,71].

4.1.4.3. Indexação dos padrões de Kikuchi

A indexação das bandas de Kikuchi pode ser feita automaticamente, no entanto é necessário compreender o processo de deteção das bandas em padrões EBSD. Para a deteção automática das bandas nos padrões EBSD é utilizada a transformada de Hough [107]. A transformada de Hough utiliza um método de transformação matemática através de algoritmos em processamento digital de imagem que deteta formas que são facilmente parametrizadas (como por exemplo retas ou semirretas representadas pelas bandas de Kikuchi). A posição das

bandas é então encontrada através da transformada de Hough, com processamento de imagens binárias. Cada ponto (x, y) da imagem, diferente de zero, é transformado numa curva sinusoidal.

$$\rho = x_i \cos\theta + y_i \sin\theta \quad (\text{Eq. 15})$$

onde $0^\circ < \theta < 180^\circ$. Se os pontos AB estão sobre uma linha reta todas as curvas sinusoidais cruzarão em um ponto comum C no espaço da imagem, que corresponde a ρ, θ no espaço de Hough. Os parâmetros ρ, θ descrevem uma linha como pode ser visto na Figura 31. Cada pixel da imagem é transformado numa curva sinusoidal de acordo com a (Eq. 15), com uma intensidade igual à intensidade deste pixel. Isto significa que uma banda vai desenvolver uma série de curvas sinusoidais intensas que se cruzam num mesmo ponto no espaço de Hough. Este ponto de intersecção designa-se por ponto acumulador e pertence à mesma reta no espaço da imagem. A amplitude do pico depende da largura da banda do padrão EBSD [1].

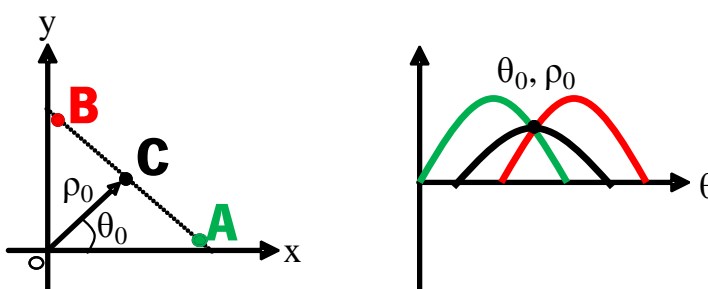


Figura 31 – Representação do espaço da imagem (esquerda) e espaço de Hough (direita). Adaptado de [1].

4.1.4.4. Métodos de análise por EBSD

A técnica de EBSD permite dois tipos de análises: um é por análise pontual de fase onde segue-se uma estratégia ponto-a-ponto de microconstituintes para a identificação de fase e orientação cristalina, tomando por base a informação química e cristalográfica locais; o outro método é por OIM (*Orientation Imaging Microscopy*) onde é possível a aquisição massiva de dados EBSD numa zona extensa da superfície da amostra, onde são identificadas de forma automática as fases constituintes e orientação local dos respetivos grãos. O processamento e a análise estatística dos resultados obtidos neste processo permitem alargar as informações obtidas para além da cristalografia, permitindo obter propriedades estruturais referidas a uma amostra extensa de material policristalino, tais como tamanhos e orientação de grão, relações de

orientação de grãos vizinhos/ mudança de orientação associada a junta de grão, e avaliar as respectivas frequências de ocorrência, possibilitando um conhecimento mais aprofundado da respectiva microestrutura [1]. Relativamente a extração e apresentação de resultados, o software de análise é bastante flexível, permitindo gerar imagens, gráficos, distribuições de frequência e orientação, envolvendo uma grande diversidade de parâmetros, todos exportáveis em formato de imagem e alguns em valores numéricos [1]. No âmbito deste trabalho, foi utilizado o método OIM para a caracterização da textura e da cristalografia dos filmes de ZnO:Al.

Na aquisição de dados OIM, o sistema captura um padrão de Kikuchi em cada ponto da área selecionada e executa a operação de indexação do padrão, considerando para o efeito um conjunto de fases pré-selecionadas pelo investigador. Neste processo o sistema EBSD assume o controlo do feixe de eletrões e da platina do MEV e efetua de forma automática a análise sequencial ponto-a-ponto, ao longo da área selecionada sobre a superfície da amostra. Para cada ponto analisado o sistema mostra em tempo real o resultado da indexação sobre a imagem MEV, fazendo corresponder uma cor diferente a cada fase/orientação [1].

A configuração da aquisição do pacote de dados OIM abrange muitos parâmetros, no entanto os mais relevantes para a compreensão do método são os seguintes:

- Área de análise: que é a dimensão real em X e em Y da área de análise.
- Passo: é a distância em X e em Y entre pontos de análise consecutivos.
- Preset: a câmara EBSD está configurada com 4 botões *preset* (A, B, C e D). Estes botões são programados com diferentes configurações de resolução:

⇒ A: 1 x 1

⇒ B: 2 x 2

⇒ C: 4 x 4

⇒ D: 8 x 8

Os *preset* A e B são utilizados para a obtenção de uma boa qualidade do padrão, onde o tempo de aquisição não é importante (ganho baixo e longo tempo de exposição). Os *preset* C e D são usados para uma rápida aquisição dos padrões durante o mapeamento por EBSD (ganho elevado e curto tempo de exposição).

- Lista de fases: são as listas de fases identificadas na análise pontual preliminar, e que serão utilizadas no processo de indexação automática dos padrões durante a aquisição.

Os resultados das análises por EBSD presentes neste trabalho foram obtidos por mapas de qualidade da (IQ - *image quality*), por mapas de figura de pólo inversa (IPF – *inverse pole figure*) e por figura de pólos (PF – *pole figure*).

Nos mapas de qualidade da imagem (IQ) cada ponto no varrimento é obtido de acordo com a qualidade do padrão que é refletido na qualidade da imagem do mapa. O índice quantitativo que permite a caracterização da qualidade dos padrões é o fator de qualidade que corresponde à altura média dos picos detetados na transformada de Hough multiplicada por 5 (por razões históricas) e medidos em relação ao fundo. Este fator depende das condições de preparação e das características da amostra [1,72].

A figura de pólo inversa (IPF) mostra como está distribuída no referencial do cristal uma direção particular no referencial da amostra para os pontos analisados. Uma forma de representar a textura de uma amostra é através de mapa IPF, no qual as orientações são codificadas segundo um gradiente de cores que representa os eixos da IPF [1,70,72]. Este tipo de mapa refere uma direção particular no referencial da amostra, uma vez que a cor atribuída a cada ponto da imagem indica qual a direção cristalográfica paralela a direção escolhida da amostra [1].

As figuras de polos (PF) são uma forma de representar a microtextura da região analisada, que corresponde a um diagrama a duas dimensões, construído com base na projeção estereográfica, relativo ao referencial da amostra, no qual são representadas as orientações dos grãos [1,70].

4.2 – Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na análise da estrutura cristalina dos materiais, determinando se o material é amorfo ou cristalino. Através desta técnica é possível identificar as fases cristalinas presentes no material, uma vez que cada sólido cristalino apresenta o seu padrão único de difração e possibilita ainda a obtenção de informação acerca de propriedades estruturais destas fases, como o nível de tensões, distâncias interplanares características da rede, tamanho de grão, composição da fase e orientação preferencial, entre outros [6,83]. O estudo estrutural é geralmente realizado com base na comparação do difractograma de raios X obtido experimentalmente com padrões existentes numa base de dados

(ICDD – *International Center for Diffraction Data*) [108]. Esta técnica é não destrutiva e não necessita de grande preparação das amostras. Para a caracterização de revestimentos é necessária alguma atenção no posicionamento das amostras e definição de parâmetros de análise de modo a evitar a recolha de informação dominante relativamente ao substrato. Os raios X constituem ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda muito reduzidos ($\sim 0,1-10 \text{ \AA}$), tornando-os apropriados para sondar a estrutura do material ao nível das distâncias interatômicas, uma vez que estas se encontram na mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X, e deste modo possibilita a ocorrência de difração nos planos cristalinos [6,83]. Além disso, uma vez que os comprimentos de onda dos raios X são próximos das distâncias interplanares nos sólidos cristalinos, é possível obterem-se picos de difração de várias intensidades durante a interação entre o feixe de raios X e um sólido cristalino [6,82].

Os sólidos cristalinos possuem um arranjo estrutural onde estão dispostos planos compostos por camadas de átomos. Estes planos apresentam uma elevada densidade atômica de elétrons, o que faz com que a quantidade de fótons difratados por colisão elástica com os elétrons seja elevada, o que por sua vez origina um fenómeno de interferência dos fótons difratados [6]. Este constitui um caso particular resultante de colisões perfeitamente elásticas entre fótons e elétrons. Se a geometria formada pela disposição dos planos cristalinos com o ângulo de incidência da radiação permitir que os vários fótons difratados pelos diferentes planos se encontrem em fase, a interferência é construtiva e a difração é observada [6,109]. Quando um feixe de raios X incide num cristal, parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos e a radiação remanescente penetra na estrutura, sendo então refletida pelos restantes planos de átomos interiores. Facilmente, os raios refletidos pelos planos dos átomos interiores percorrem percursos superiores àqueles que são refletidos pelos planos dos átomos exteriores [6]. Uma interferência construtiva ocorre sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados ($2d\sin\theta$) for igual a um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) da radiação incidente, sendo então verificada a lei de Bragg [106]. Deste modo, a lei de Bragg pode ser deduzida supondo que os raios X, depois de penetrarem, segundo um ângulo θ , na estrutura do cristal, sofrem uma reflexão nos planos constituídos pelos átomos da rede, de acordo com o esquematizado na Figura 32 [83].

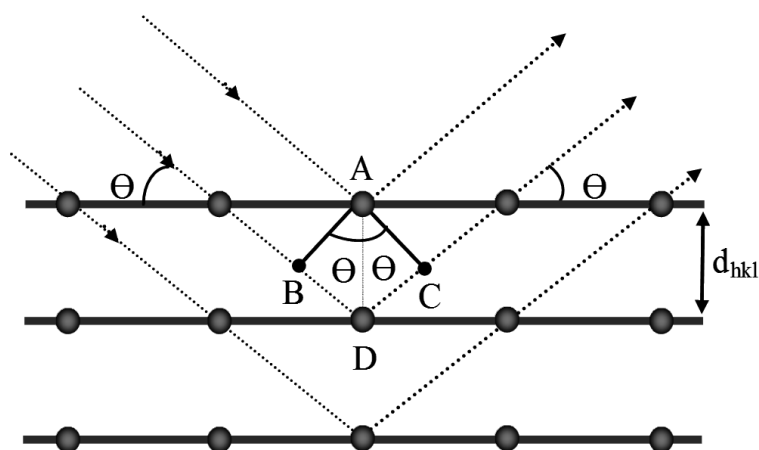


Figura 32 – Esquema representativo da condição imposta para que ocorra a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d . Interação do feixe com a amostra de forma construtiva. Adaptado de [83].

Um pico de difração de raios X resulta então da interferência construtiva dos feixes difratados nos planos cristalinos da amostra. É provável que haja mais do que um plano a contribuir para a refração a um dado ângulo, originando uma maior intensidade da radiação difratada a esse mesmo ângulo [6,109]. A intensidade de um pico de difração é proporcional à quantidade da fase presente na amostra [83]. O tamanho de grão do cristal e as tensões uniformes e não uniformes constituem fatores que promovem o alargamento dos padrões de difração. Tensões de compressão uniformes, na direção paralela à superfície, promovem um aumento da distância entre planos (d) ocorrendo, desta forma, a contração da célula unitária e um deslocamento dos picos de difração [6,110]. As distâncias interplanares e o nível de tensões residuais estão relacionados, na medida em que, quando o filme se encontra sobre tensão, então as distâncias interplanares são ligeiramente diferentes daquelas que estão registadas na base de dados ICDD [108] para um determinado material [6,82]. O número de átomos, ou seja, o volume do cristal, também influencia a largura do pico de difração, sendo que, quanto menor for o tamanho do grão, maior será o alargamento do pico de difração [6,110]. Pela análise dos difratogramas obtidos por difração de raios X também é possível determinar a dimensão média linear das cristalites (g) no filme, sendo essa dimensão estimada recorrendo à equação de Debye – Scherrer [111]:

$$g = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta_B} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde:

λ – é o comprimento de onda da radiação incidente

K – é o fator forma que está relacionado com a forma da cristalite, que normalmente toma o valor de $\sim 0,9$

B – é a largura a meia altura do pico correspondente a uma reflexão no plano (hkl)

θ_B – corresponde à posição angular do máximo do pico de difração (ângulo de Bragg)

4.3 – Espectrofotometria de transmitância ótica na região visível-ultravioleta

As propriedades óticas de um filme TCO são de caráter fundamental para a aplicação destes em utilizações optoelectrónicas e fotovoltaicas, sendo que a sua aplicação é tanto mais viável quanto maior for a sua capacidade de transmitir uma radiação. É por este motivo que o estudo da espectrofotometria de transmitância ótica na região visível-ultravioleta é de grande relevância na caracterização dos filmes de ZnO:Al descritos no presente trabalho. Das características óticas dos semicondutores cristalinos, neste trabalho será apresentada umas das características mais diretamente observável, a transmitância, a qual está relacionada com a função dielétrica do material [112]. Tendo em conta considerações macroscópicas, os principais processos de interação da luz com uma matéria sólida podem ser descritos da seguinte forma: uma radiação luminosa que incide na superfície de uma matéria sólida tem uma fração desta radiação refletida e a restante transmitida. No meio desta matéria sólida, alguma desta radiação pode ser absorvida ou difundida enquanto a restante radiação atravessa a matéria [113]. Os processos de difusão são de segunda ordem e estas podem ser de difusão elástica³ ou inelástica⁴ [112]. Por último, ocorre o fenómeno de fotoluminescência que consiste na reemissão de parte da energia absorvida na forma de radiação eletromagnética e que ocorre a frequências diferentes das da luz incidente [112,113]. A Figura 33 mostra um esquema simplificado ilustrando os principais processos de interação da luz com a matéria sólida.

³ Difusão elástica pode ser causada por heterogeneidades que existam no material.

⁴ Difusão inelástica envolve a absorção ou emissão de fonões óticos ou acústicos.

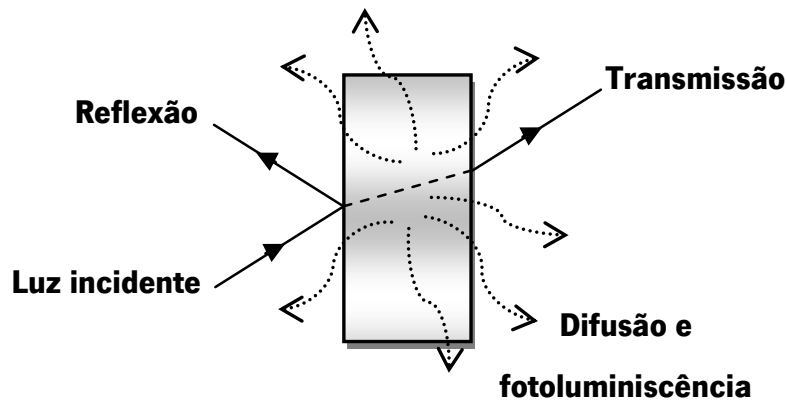


Figura 33 - Esquema simplificado ilustrando os principais processos de interação da luz com a matéria sólida. Adaptado de [112].

Os processos de interação da luz com a matéria podem ser relacionados segundo a seguinte expressão:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{Eq. 17})$$

em que I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente, I_T é a intensidade transmitida, I_A a intensidade absorvida e I_R a intensidade refletida. Ou ainda podem ser descritas como:

$$T + A + R = 1 \quad (\text{Eq. 18})$$

onde:

$$T = I_T/I_0 \rightarrow \text{Transmitância}$$

$$A = I_A/I_0 \rightarrow \text{Absorvância}$$

$$R = I_R/I_0 \rightarrow \text{Reflectância}$$

As propriedades óticas macroscópicas de um meio isotrópico também podem ser caracterizadas pelo índice de refração complexo (\tilde{n}) [113]. O índice de refração (n) é definido pela razão entre a velocidade de propagação da luz no espaço livre (no ar) (c) e a velocidade de propagação da luz num meio sólido (v) através da seguinte relação [114]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq. 19})$$

No entanto, esta relação é para um meio sólido não absorvente das intensidades luminosas [115]. No caso de materiais semicondutores, a componente elétrica não pode ser desprezada e deve ser considerada nas equações do campo eletromagnético. Considerando o caso da incidência de uma radiação luminosa normal à superfície, a qual se toma como sendo a direção do eixo z , o campo eletromagnético (\vec{E}) no meio sólido será [112]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{Eq. 20})$$

em que o vetor \vec{E}_0 é a amplitude determinada pelas condições de fronteira na interface (superfície de incidência e interior do meio), k é o vetor de onda, ω corresponde à frequência de uma onda monocromática, t é o instante temporal. O vetor de onda no interior do meio pode ser relacionado com a frequência através da relação de dispersão das ondas eletromagnéticas na matéria através da equação [112]:

$$k = \frac{\omega}{c} \tilde{n} \quad (\text{Eq. 21})$$

onde:

$$\tilde{n} = \tilde{\epsilon}^{\frac{1}{2}} = n + ik \quad (\text{Eq. 22})$$

em que n é o índice de refração real, k é o coeficiente de extinção e $\tilde{\epsilon}$ é a função dielétrica complexa do material. As constantes óticas de um filme podem ser determinadas através das análises teóricas da transmitância e da refletância. Neste trabalho foi utilizado um modelo que caracteriza as propriedades óticas através de uma função dielétrica complexa (que consiste num somatório de funções complexas - $\tilde{\epsilon}_{\text{Drude}}$, $\tilde{\epsilon}_{\text{Lorentz}}$, $\tilde{\epsilon}_{\text{background}}$ e $\tilde{\epsilon}_{\text{Tauc-Lorentz}}$). Estes diferentes termos simulam os diferentes tipos de transições eletrônicas, como por exemplo, transições eletrônicas dentro da banda de condução (transições intrabandas) e transições através do hiato de energia (tanto para a parte inferior como para a parte superior da banda de condução), chamadas de transições interbandas.

A função dielétrica complexa ($\tilde{\epsilon}_r$) que contém o termo de Drude e o modelo de Tauc-Lorentz é definida como [116]:

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{\epsilon}_{\text{Drude}} + \tilde{\epsilon}_{\text{Tauc-Lorentz}} = 1 + \tilde{\chi} = 1 + (\chi_{\text{Drude}} + i\chi_{\text{Tauc-Lorentz}}) \quad (\text{Eq. 23})$$

O termo de Drude descreve as transições intrabanda dos elétrons na banda de condução e é uma função da frequência (ω) que é dada por [116]:

$$\tilde{\chi}_{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_{\text{opt}} \left(1 - \frac{\Omega_{\text{Drude}}^2}{\omega^2 + i\omega\Omega_{\text{T}}} \right) \quad (\text{Eq. 24})$$

onde Ω_{Drude} é a frequência de plasma de Drude e Ω_{T} é a constante de amortecimento. O termo ϵ_{opt} é a constante dielétrica de alta frequência.

O modelo de Tauc-Lorentz [117] é usado para transições óticas desde a banda de valência até à banda de condução e a parte imaginária (complexa) desta suscetibilidade é dada por [116]:

$$\chi_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{S^2 \omega_0 \omega_T (\omega - \omega_{\text{gap}})^2}{\omega (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \omega_T^2} \Theta(\omega - \omega_{\text{gap}}) \quad (\text{Eq. 25})$$

onde S , ω_T , ω_0 e ω_{gap} são a força, a constante de amortecimento, a frequência de ressonância e a energia da banda proibida, respetivamente. Θ é a função Heaviside (ou função de degrau), onde $\Theta(\omega - \omega_{\text{gap}}) < 0 = 0$ e $\Theta(\omega - \omega_{\text{gap}}) \geq 0 = 1$.

A frequência de plasma de Drude é dada por [116]:

$$\Omega_{\text{Drude}}^2 = \frac{e^2 n_s}{\epsilon_{\text{opt}} \epsilon_0 m^*} \quad (\text{Eq. 26})$$

onde n_s é a densidade dos portadores, m^* é a massa efetiva do eletrão, e é a carga do eletrão e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

A energia ótica da banda proibida (E_{gap}) dos filmes pode ser obtido a partir do método de Tauc [118] de acordo com a relação:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{gap}})^2 \quad (\text{Eq. 27})$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia da luz absorvida e B é um fator de proporcionalidade. A E_{gap} é então obtida pela interseção da curva de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ versus $h\nu$ na região de elevada absorção. O coeficiente de absorção é determinado a partir da seguinte relação [119]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln[(1-R(\lambda))/T(\lambda)]}{d} \quad (\text{Eq. 28})$$

onde T é a transmitância, R é a refletância e d é a espessura do filme.

Os semicondutores com estrutura hexagonal (caso dos filmes de ZnO:Al descritos no presente trabalho) são referidos como uniaxiais uma vez que apresentam um eixo especial conhecido como “eixo ótico” (que coincide com o eixo c da estrutura hexagonal, perpendicular ao plano basal), o que quer dizer que, as ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo deste eixo, terão a mesma velocidade independentemente da direção de polarização. Ao longo

dos outros eixos cristalográficos, a velocidade da luz varia com a polarização, dando origem ao fenómeno de birrefringência [113].

4.4 – Condutividade elétrica

O método das quatro pontas é um dos métodos mais utilizados para medir a resistividade elétrica de semicondutores. A técnica de Van der Pauw, ou método das quatro pontas, permite a determinação da resistência elétrica superficial, R_S , de uma dada amostra. Em 1958, L. J. Van der Pauw deduziu uma expressão que permite medir a condutividade elétrica, σ , de um filme condutor de espessura uniforme, d , sem que, para isso, fosse necessário o conhecimento das dimensões do mesmo. Esta expressão recebeu o nome de teorema de Van der Pauw e mostra que há duas resistências elétricas características, R_A e R_B (associadas aos respetivos terminais de contacto), que se relacionam com a resistência elétrica superficial, R_S , da seguinte forma [78]:

$$e^{\left(\frac{-\pi \cdot R_A}{R_S}\right)} + e^{\left(\frac{-\pi \cdot R_B}{R_S}\right)} = 1 \quad (\text{Eq. 29})$$

Uma das configurações possíveis (e utilizada no presente trabalho) para a determinação da resistência elétrica superficial dos filmes encontra-se apresentada na Figura 34.

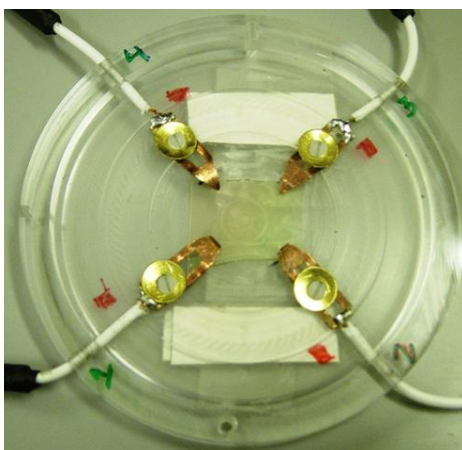


Figura 34 – Imagem da montagem das 4 pontas sobre a superfície do filme para a medição da resistência elétrica na configuração de Van der Pauw.

As resistências elétricas R_A e R_B são determinadas através da Lei de Ohm [6]. Para que seja possível a determinação de R_A é aplicada uma corrente dc, I_{12} , entre os contactos 1 e 2 e é

medido o potencial, V_{43} , entre os contactos 4 e 3. Em seguida aplica-se uma corrente I_{43} , entre os contactos 4 e 3 e é medido o potencial, V_{12} , entre os contactos 1 e 2. R_A pode então ser obtida por:

$$R_A = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{12}}{I_{43}} \right) \quad (\text{Eq. 30})$$

A Figura 35 mostra um esquema representativo da configuração de Van de Paw utilizada na determinação da resistência elétrica R_A .

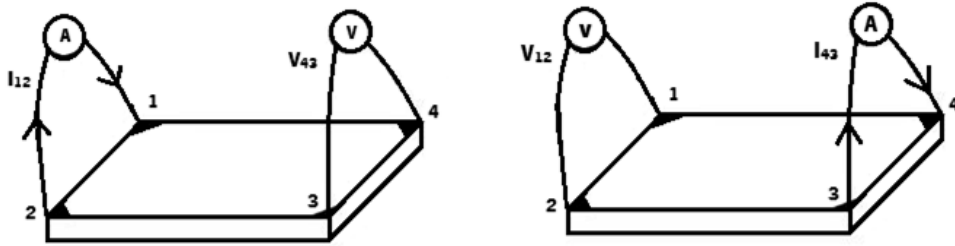


Figura 35 - Configuração de Van der Pauw utilizada para determinar a resistência elétrica característica, R_A . Adaptado de [6,120].

Para a obtenção de R_B , aplica-se uma corrente, I_{23} , entre os contactos 2 e 3, enquanto é feita a leitura do potencial entre o contacto 1 e 4, V_{14} . Em seguida, à semelhança do que é realizado para a determinação da R_A , aplica-se uma corrente I_{14} , entre os contactos 1 e 4 e é feita a leitura do potencial V_{23} , entre os contactos 2 e 3. R_B pode então ser obtida por:

$$R_B = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{14}}{I_{23}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right) \quad (\text{Eq. 31})$$

A Figura 36 mostra um esquema representativo da configuração de Van de Paw utilizada na determinação da resistência elétrica R_B .

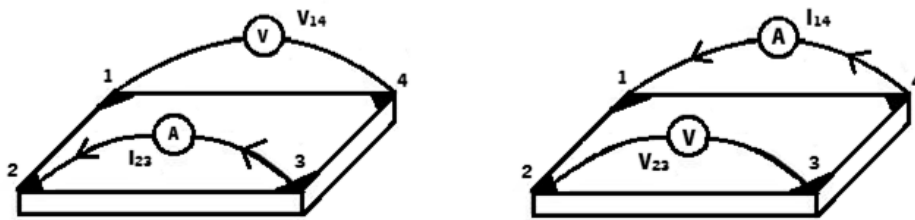


Figura 36 - Configuração de Van der Pauw utilizada para determinar a resistência elétrica característica, R_B . Adaptado de [6,120].

Encontrada a resistência elétrica superficial (R_S) pela (Eq. 29), a resistividade volumica pode ser obtida pela seguinte equação [6]:

$$\rho = R_S \cdot d \quad (\text{Eq. 32})$$

onde, R_S corresponde à resistência elétrica superficial do filme e d à espessura do mesmo.

Algumas condições limitam a utilização desta técnica como por exemplo [6,121]:

- A amostra deve ser plana e de espessura uniforme;
- A amostra deve ser homogênea e isotrópica;
- A superfície da amostra deve ser completamente contínua, isto é, não deve ter poros isolados;
- A área de contacto, de qualquer um dos contactos, deve ser pelo menos uma ordem de grandeza inferior à área de toda a amostra.
- Os quatro contactos devem localizar-se nos bordos da amostra como demonstrado na Figura 37;

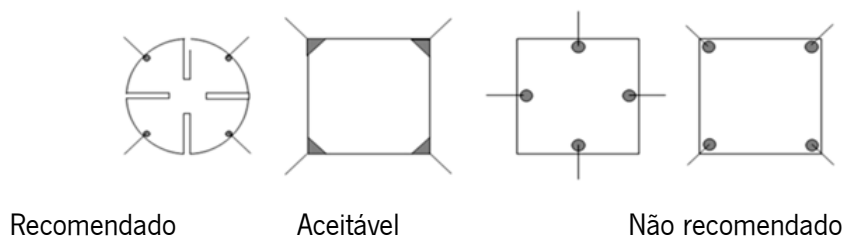


Figura 37 - Geometria das amostras e ilustração da aplicação dos contactos usados na técnica de Van der Pauw. Adaptado de [122].

4.4.1 – Efeito de Hall

O efeito de Hall foi descoberto em 1879 por Edwin H. Hall [123] e é usado para estudar o transporte de cargas em materiais metálicos e semicondutores. O princípio baseia-se na aplicação de um campo magnético, \vec{B}_z , na direção perpendicular ao campo elétrico (e portanto perpendicular à corrente que este conduz), \vec{E}_x . É desenvolvido então um campo elétrico na amostra, perpendicular aos dois campos aplicados, \vec{E}_x e \vec{B}_z , ao longo do eixo do yy . Esse campo elétrico é designado de campo elétrico de Hall, E_H , e a ele associada está a voltagem de Hall, V_H [3]. Ao medir a diferença de potencial com um voltímetro, torna-se possível a leitura da voltagem V_H . O campo elétrico aplicado, \vec{E}_x , produz uma densidade de corrente, \vec{J}_x , na amostra. Os eletrões (no caso de portadores negativos) movem-se na direção $-x$ com uma velocidade de

deriva \vec{v}_{dx} (sob a ação de um campo elétrico, os portadores de carga adquirem uma certa velocidade de deriva). Na presença de um campo magnético aplicado, origina-se uma força (chamada de força de Lorentz) que atua em cada portador de carga, e é dada pela seguinte equação [3]:

$$\vec{F}_L = \vec{F}_y = q \cdot \vec{v}_{dx} \times \vec{B}_z \quad (\text{Eq. 33})$$

em que q corresponde à carga do portador de carga, \vec{v}_{dx} à velocidade de deriva e \vec{B}_z ao campo magnético aplicado. A força de Lorentz tem a direção $-y$, o que pode ser verificado pela regra do saca-rolhas, uma vez que, na notação vetorial, a força \vec{F} que atua numa carga q , que se move com uma velocidade \vec{v} num campo magnético \vec{B} é dada pelo seguinte produto vetorial [3]:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{Eq. 34})$$

A Figura 38 mostra um esquema do arranjo experimental para o estudo do efeito de Hall. Como a força de Lorentz é negativa, então, os portadores de carga são “impingidos” para baixo e, como resultado, haverá uma acumulação de cargas negativas no fundo da amostra e uma acumulação de cargas positivas no topo da mesma. A acumulação de lacunas no fundo da amostra resulta num campo elétrico interno, \vec{E}_H , na direção $+y$ (Figura 38 (a)). Em contrapartida, a acumulação de elétrons no topo da amostra resulta num campo elétrico interno, \vec{E}_H , na direção $-y$ (Figura 38 (b)). Este campo elétrico denomina-se de campo elétrico de Hall, o qual dá origem à voltagem de Hall, (V_H) e uma força de Hall (\vec{F}_H), entre o topo e o fundo da amostra. Essa força é dada por [3]:

$$\vec{F}_H = q \cdot \vec{E}_H \quad (\text{Eq. 35})$$

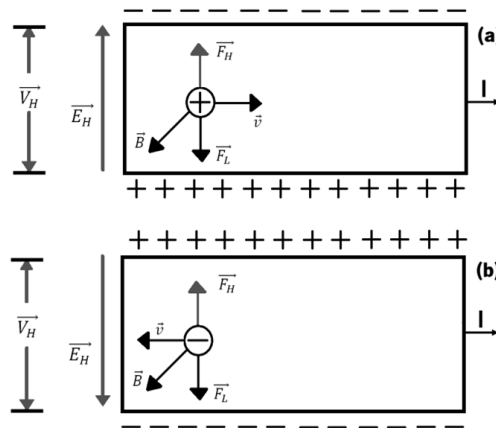


Figura 38 - Ilustração do Efeito de Hall: (a) – portadores de carga positivos; (b) – portadores de carga negativos. Adaptado de [6,81].

Após a acumulação de cargas referida, os portadores de carga encontram-se agora sujeitos a uma força que resulta do campo magnético aplicado (\vec{B}_z) e do campo eléctrico de Hall (\vec{E}_H) criado [3,6,81]:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{F}_L + \vec{F}_H \Leftrightarrow \vec{F} = q \cdot \vec{v}_{dx} \times \vec{B} + q \cdot \vec{E}_H \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \vec{F} = q(\vec{E}_H + \vec{v} \times \vec{B})\end{aligned}\quad (\text{Eq. 36})$$

A acumulação de cargas continua (devido à \vec{F}_L), até que o aumento em \vec{E}_H seja suficiente para parar essa acumulação de cargas. Quando isto acontece, existe um balanço entre a força, \vec{F}_L , por causa do campo magnético aplicado, que “empurra” as cargas para baixo, e a força de Hall, \vec{F}_H , que impede o aumento dessa acumulação de cargas. Desta forma o equilíbrio é atingido quando [3,6,81]:

$$\vec{F}_H = \vec{F}_L \Leftrightarrow q\vec{E}_H = q \cdot \vec{v}_{dx} \times \vec{B} \quad (\text{Eq. 37})$$

Como a densidade de corrente, \vec{J}_x , é dada por [3]:

$$\vec{J}_x = q \cdot n \cdot \vec{v}_{dx} \quad (\text{Eq. 38})$$

onde n corresponde à densidade volúmica de portadores de carga ($n = n_s/d$), então o campo eléctrico de Hall, \vec{E}_H , pode ser dado por [3]:

$$\begin{aligned}q\vec{E}_H &= q \cdot \vec{v}_{dx} \times \vec{B} \Leftrightarrow q \cdot \vec{E}_H = \frac{\vec{J}_x \times \vec{B}}{n} \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \vec{E}_H = \left(\frac{1}{q \cdot n} \right) \vec{J}_x \times \vec{B}\end{aligned}\quad (\text{Eq. 39})$$

Um parâmetro muito utilizado, e designado de coeficiente de Hall, R_H , estabelece uma medida do resultado da aplicação do campo de Hall ao longo do eixo dos yy , por unidade de corrente e campo magnético aplicados. R_H é dado pela seguinte expressão [3]:

$$R_H = \frac{|\vec{E}_H|}{|\vec{J}_x \times \vec{B}|} \quad (\text{Eq. 40})$$

Para um dado \vec{J}_x e \vec{B} , quanto maior o R_H , maior será o \vec{E}_H . Por este motivo, R_H é um indicador da magnitude do efeito de Hall [3,6].

Tendo em conta as duas equações anteriores, de \vec{E}_H e R_H , se obtém [3,6,81]:

$$R_H = - \frac{1}{qn} \quad (\text{Eq. 41})$$

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (\text{Eq. 42})$$

sendo que, a primeira equação é utilizada quando os portadores de carga são elétrons, e portanto o sinal do E_H é negativo ($-\vec{E}_y$), e a segunda para o caso em que os portadores são lacunas, sendo o sinal de E_H , neste caso, positivo (\vec{E}_y) [3,6,81].

A voltagem de Hall, V_H , depende do produto entre a densidade de corrente, J_x , e o campo magnético aplicado, \vec{B} e é obtida por [3,6,81]:

$$V_H = \frac{I \cdot |\vec{B}|}{q \cdot n_s} \quad (\text{Eq. 43})$$

onde n_s corresponde à densidade de carga superficial.

Para a determinação da densidade e mobilidade dos portadores de carga é utilizado o Efeito de Hall recorrendo à mesma geometria utilizada no método das quatro pontas descrita anteriormente. As densidades de cargas, superficial e volúmica, estão relacionadas com a voltagem de Hall, respetivamente, pelas seguintes equações [6,124]:

$$n_s = \frac{|\vec{B}| \cdot I}{q \cdot |V_H|} \quad (\text{Eq. 44})$$

$$n = \frac{|\vec{B}| \cdot I}{q \cdot |V_H| \cdot d} = \frac{n_s}{d} \quad (\text{Eq. 45})$$

onde d corresponde à espessura do filme. Por sua vez, a mobilidade dos portadores de carga é calculada a partir da resistência e densidade superficial, e é dada pela seguinte equação [6]:

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_S} \quad (\text{Eq. 46})$$

Torna-se então necessária a determinação de V_H , a qual deve ser calculada tanto para o campo magnético na direção $+z$, como na direção $-z$, ambos, com o mesmo valor em módulo. Para isso, aplica-se uma corrente, de valor conhecido, entre dois terminais em extremidades opostas (I_{13}) e é medida a tensão entre as outras duas extremidades (V_{24}^+). O valor da tensão de Hall é obtido pela diferença entre a tensão registada com e sem o campo magnético ligado. No entanto, para se obter maior resolução nas medições, efetuam-se as medições da tensão, com o campo magnético positivo e negativo (à sua diferença corresponde o dobro da tensão de Hall, ou seja [6,124]:

$$V_{24} = \frac{1}{2} (V_{24}^+ - V_{24}^-) \quad (\text{Eq. 47})$$

Para além de se efetuar a medição de Hall entre dois terminais (correspondendo à diferença entre V^+ e V^-), esta é também efetuada trocando os terminais onde é aplicada a corrente com os terminais onde é obtida a tensão. A tensão de Hall é calculada a partir da equação que é apresentada de seguida, que permite, por exemplo, que sejam eliminadas possíveis assimetrias de geometria [6,124]:

$$V_H = \frac{(V_{24}^+ - V_{24}^-) + (V_{42}^+ - V_{42}^-) + (V_{13}^+ - V_{13}^-) + (V_{31}^+ - V_{31}^-)}{8} \quad (\text{Eq. 48})$$

A Figura 39 mostra a geometria de quatro pontas utilizada para a obtenção da voltagem de Hall onde é possível observar a corrente aplicada entre os dois terminais em extremidades opostas, onde é então medida a tensão entre as duas extremidades.

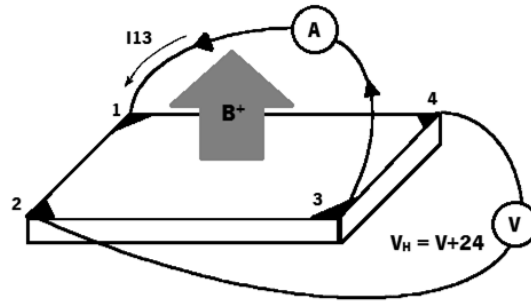


Figura 39 – Geometria de quatro pontas utilizada para a obtenção da voltagem de Hall. Adaptado de [6,124].

Os testes de efeito de Hall permitem determinar se um semicondutor é do tipo-p ou do tipo-n e ainda determinar a concentração e a mobilidade dos portadores de cargas.

4.5 – Análise Mecânica de Nanoindentação

Para a caracterização mecânica de filmes finos, a nanoindentação é uma técnica viabilizada que permite determinar a dureza destes. A dureza é definida como a resistência à deformação plástica, ou seja, a resposta que o material fornece face a uma solicitação mecânica. Neste caso, a técnica consiste em fazer uma indentação na superfície duma amostra com um indentador com uma ponta de diamante, tal que a capacidade de resistência por parte

do material face à penetração do indentador está relacionada com a dureza. Na Figura 40 é apresentado o esquema de um nanoindentador.

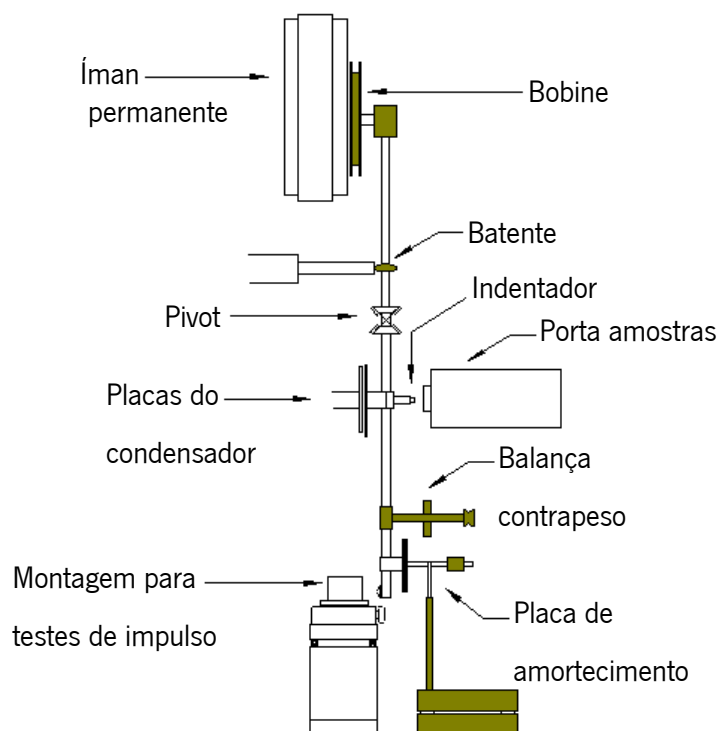


Figura 40 - Diagrama de funcionamento de um nanoindentador. Adaptado de [125].

Ao aplicar-se uma carga crescente sobre o indentador através de uma célula de carga eletromagnética (onde a corrente que passa pela bobine dita a carga) este incide na superfície duma determinada zona da amostra a ser analisada. Após atingir um valor pré-definido, a carga é reduzida até ao relaxamento total ou parcial. Em cada passo deste procedimento a posição do indentador relativamente à superfície da amostra é monitorizado com uma precisão elevada através de um sensor de deslocamento diferencial capacitivo. Para cada ciclo de carga-descarga (Figura 41) executa-se um gráfico da carga aplicada (P) em função da profundidade (h) (posição) do indentador. Estas curvas de carga-descarga providenciam dados especificamente relacionados com o material em análise [83]. Na Figura 41 estão apresentadas as curvas típicas de evolução da carga (P) em função da profundidade da indentação (h) ao longo do ensaio para um filme de ZnO:Al.

Aquando da realização dos testes, a cada indentação, é registado simultaneamente a profundidade de indentação (h) em função da carga aplicada (P). Deste modo, o valor da dureza

(H) é determinado através do quociente entre o valor da carga máxima aplicada ($P_{\text{máx}}$) e da área projetada da indentação resultante (A), tal que [83]:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (\text{Eq. 49})$$

O valor da complacência do material (C) é o inverso do declive da reta tangente ao primeiro ponto da curva de descarga e é representada pela seguinte equação [83]:

$$C = \frac{d_h}{d_p} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \cdot \frac{1}{2E_r} \quad (\text{Eq. 50})$$

onde A é a área projetada e E_r é o módulo de elasticidade biaxial que pode ser determinado a partir da seguinte equação [83]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{Eq. 51})$$

em que E_f e ν_f designam, respetivamente, o módulo de Young (elasticidade) e razão de Poisson do filme, enquanto que E_i e ν_i designam, respetivamente, o módulo de Young e razão de Poisson do indentador (para o diamante $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$ [126], assumindo-se que o indentador é perfeitamente rígido [83].

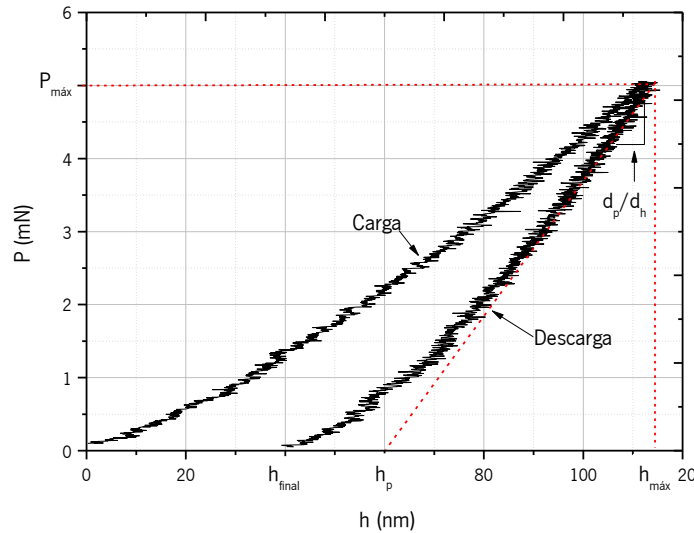


Figura 41 - Curva de carga e descarga obtido durante um ensaio dinâmico de dureza realizado para um filme de ZnO:Al.

A carga aplicada tem de ser definida de modo a que a profundidade de penetração não ultrapasse os 10% da espessura dos filmes [127], pois deste modo tem-se a certeza de que não se está a medir a dureza do conjunto filme/substrato.

CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 – Deposição dos filmes de ZnO:Al

A obtenção dos filmes de ZnO:Al foi realizada através da técnica de deposição por pulverização catódica por magnetron com fonte dc, tendo sido utilizado o argon como gás de trabalho. O equipamento utilizado para a deposição dos filmes concerne a um sistema de deposição projetado e concebido no Departamento de Física da Universidade do Minho - pólo de Azurém. Este sistema dispõe de uma bomba rotatória e uma bomba turbomolecular, que permitiram a obtenção de uma pressão de base de $\sim 10^{-4}$ Pa (antes de ser introduzido o gás de trabalho). O alvo utilizado foi um composto de ZnO:Al, Y com as seguintes frações em peso ZnO = 97,88 %, Al_2O_3 = 2 %, Y_2O_3 = 0,12 %. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de vidro (76 mm x 26 mm e 0,95 / 1,05 mm de espessura – ISO8037) previamente limpos. Para a limpeza dos substratos, estes foram imersos em álcool isopropílico por um período de 15 minutos dentro de um banho de ultrassons em água. A secagem dos substratos foi realizada por ar comprimido. A utilização de substratos de vidro amorfo permite isolar os efeitos individuais das variáveis da deposição no desenvolvimento da textura [128].

Após a introdução dos substratos no interior da câmara e atingida a pressão de base acima mencionada, foi realizada uma pulverização de limpeza (*etching*), a fim de eliminar possíveis óxidos e restantes impurezas acumuladas na superfície dos substratos e do alvo e, principalmente, criar defeitos atomísticos no substrato, que permitem uma melhor nucleação do revestimento durante a deposição. A pulverização de limpeza foi realizada durante cerca de 4 minutos com uma corrente de ≈ 10 mA, a uma pressão de ≈ 1 Pa, correspondente a um fluxo de 50 sccm de argon.

De modo a caracterizar os filmes de ZnO:Al foi proposto que se investigasse a influência de parâmetros de deposição na obtenção dos mesmos. Deste modo, as seguintes variações incluíram: o tempo de deposição a quatro níveis, a polarização do porta-substratos (bias) a cinco níveis e a temperatura do substrato a dois níveis. A identificação dos filmes obtidos, bem como a variação dos parâmetros de deposição estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Variação dos parâmetros de deposição na obtenção dos filmes de ZnO:Al.

Amostras	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Temperatura do substrato (°C)
28A	15	0	T. ambiente da câmara
25A	30	0	T. ambiente da câmara
14A	45	0	T. ambiente da câmara
12A	60	0	T. ambiente da câmara
28B	15	25	T. ambiente da câmara
25B	30	25	T. ambiente da câmara
14B	45	25	T. ambiente da câmara
12B	60	25	T. ambiente da câmara
28C	15	50	T. ambiente da câmara
25C	30	50	T. ambiente da câmara
14C	45	50	T. ambiente da câmara
12C	60	50	T. ambiente da câmara
26A	15	75	T. ambiente da câmara
26B	30	75	T. ambiente da câmara
15A	45	75	T. ambiente da câmara
26C	60	75	T. ambiente da câmara
27A	15	100	T. ambiente da câmara
27B	30	100	T. ambiente da câmara
15B	45	100	T. ambiente da câmara
27C	60	100	T. ambiente da câmara
32	15	0	250
33	45	0	250
38	60	0	250
29	15	50	250
39	45	50	250
6	60	50	250
30	15	75	250
19	45	75	250
22	60	75	250
31	15	100	250
9	60	100	250
10	60	150	250

Estão apresentados na Tabela 4 os parâmetros de deposição comuns utilizados na obtenção de todos os filmes.

Tabela 4 - Parâmetros de deposição comuns na obtenção dos filmes de ZnO:Al

Alvo	2.0 wt% Al ₂ O ₃ and 0.12 wt% Y ₂ O ₃ - AZOY - GfE Metalle und Materialien GmbH
Substrato	Vidro
Distancia Alvo/substrato	75 mm
Pressão de Base	10 ⁻⁶ mbar
Pressão de Deposição	4x10 ⁻³ mbar
Densidade da corrente	5,0 mA/cm ²
Corrente dc do cátodo (alvo)	0,4 A (Frequência = 140Hz com duty-cycle de 55%)
Gás de trabalho	árgon
Fluxo do gás de trabalho	50 sccm

5.2 – Caracterização da morfologia por MEV

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada no microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo (FEG-SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho - pólo de Azurém. Foram analisadas as superfícies dos filmes (plano normal à deposição dos filmes) e algumas seções de corte (plano perpendicular ao crescimento do filme).

De modo a evitar o efeito do carregamento elétrico nas amostras aquando das análises por MEV, estas foram coladas nos pinos porta-amostras com fita-cola de dupla face de carbono. Quando analisadas à superfície, foi dispensado um recobrimento com filme eletricamente condutor, dado as amostras serem eletricamente condutoras. No entanto, quando analisadas em corte, foi necessário um recobrimento de 2nm com filme de ouro/paládio (80 % de Au e 20 % de Pd), devido à influência do substrato de vidro (não condutor) durante as análises.

As análises foram realizadas em alto vácuo com recurso ao modo de eletrões secundários, com a utilização do detetor TLD (*Through-lens detector – do inglês*) com uma tensão de aceleração de 5 keV. A distância de trabalho entre a amostra e o detetor variou entre 4,6 mm e

5 mm. As ampliações utilizadas foram de 100.000 x para as análises superficiais e de 50.000 para análises das seções de corte. A determinação da espessura das amostras também foi realizada com recurso à microscopia eletrónica de varrimento, realizada na seção de corte dos filmes. No entanto, de modo a evitar tempo despendido na obtenção da imagem final, não se registaram imagens.

5.3 – Caracterização da estrutura cristalina pela técnica de difração de eletrões retrodifundidos

Numa primeira investigação, a análise por EBSD procedeu-se num microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo da marca e modelo JEOL 7000F. Este trabalho foi realizado presencialmente no Pprime Institut, ENSMA da Universidade de Poitiers, França.

A seguir, a investigação decorreu no sentido de caracterizar as propriedades microestruturais e cristalográficas dos filmes de ZnO:Al com base em diferentes parâmetros de deposição. Incluem-se nestes parâmetros: diferentes tempos de deposição (comparação dos resultados com três tempos) e diferentes temperaturas de deposição (comparação dos resultados com duas temperaturas). Estas análises por EBSD procederam-se no microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo (FEG-SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho. Para a aquisição dos mapas de difração, recorreu-se à utilização de um programa computacional designado por OIM (do inglês *Orientation Imaging Microscopy*) comercializado pela TSL (*TexSEM Labs*). Este programa permite a aquisição e a indexação automáticas do padrão de difração de EBSD obtido em cada ponto da área de varrimento de uma área pré selecionada.

A aquisição de mapas EBSD requer uma configuração geométrica específica dentro da câmara de vácuo do microscópio de modo a promover um elevado nível de emissão de eletrões retrodifundidos. A Figura 42 mostra o esquema representativo do crescimento do filme e a Figura 43 mostra a configuração de sistema de análise EBSD dentro da câmara do microscópio.

Além de uma configuração específica do sistema para análises por EBSD, também é necessário que a superfície da amostra analisada seja plana e lisa [129] de modo a evitar quaisquer efeitos de sombra durante a análise com elevada inclinação (70°). Isso garante um

bom controle da projeção tridimensional dos eixos cristalinos nas referências geométricas relativas à amostra. A Figura 44 evidencia a rugosidade superficial de um filme de ZnO:Al.

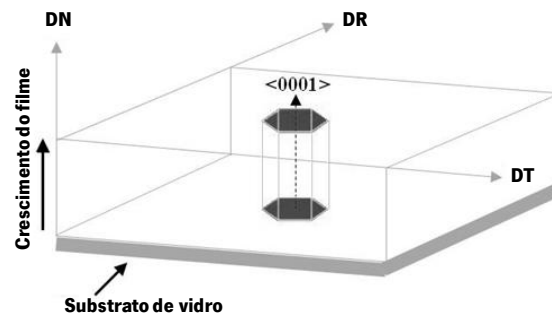


Figura 42 - Esquema representativo do crescimento do filme de acordo com o sistema de referências por EBSD.

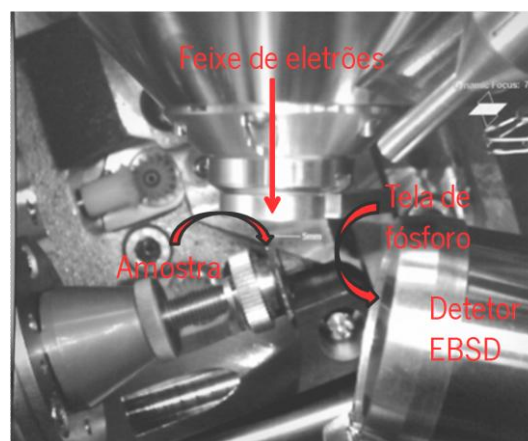


Figura 43 – Configuração do sistema de análise EBSD.

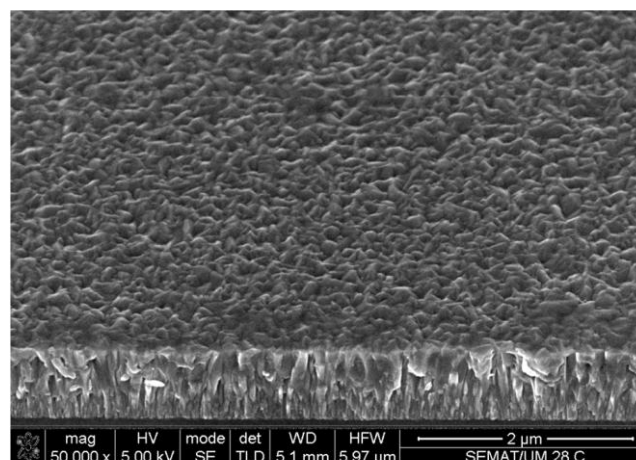


Figura 44 - Imagem obtida por MEV da superfície do filme de uma amostra de ZnO:Al, evidenciando a rugosidade superficial.

O polimento mecânico é um procedimento usado na preparação da superfície das amostras para análise por microscopia eletrônica, no entanto, este procedimento pode induzir deformações plásticas e tensões residuais nas camadas superficiais que podem ser prejudiciais para a qualidade do padrão de difração. Outro desafio a superar aquando da análise EBSD é tentar suprimir o efeito de carga elétrica, causando a deriva do feixe de elétrons durante o varrimento da superfície. Este efeito induz distorção em dimensões laterais dos grãos e uma redução da qualidade do padrão de difração. Por isso, a investigação de filmes finos através da técnica de EBSD apresenta alguns desafios. De modo a superar este inconveniente, procedeu-se a um polimento final específico na superfície da amostra de modo a suprimir esta fina camada. Para isso, foi realizada uma planarização mecânica e química – CMP (do inglês – *Chemical Mechanical Planarization*) com uma suspensão de alumina coloidal (pH neutro). Para este efeito, utilizou-se um polimento mecânico com um disco de feltro (250 mm de diâmetro) e uma suspensão de alumina coloidal (com granulometria de 0.04 μm), a uma rotação de 150 rpm durante 3 minutos. De modo a remover as partículas de alumina da superfície, esta foi lavada usando um disco de feltro limpo e água destilada a uma rotação de 150 rpm durante 3 minutos. Após o polimento, a superfície foi seca com azoto (N_2 em gás). Para assegurar uma limpeza perfeita da superfície, esta ainda foi submetida a uma lavagem com um tensoativo aniónico (TRITON™ GR-5M Surfactant) e água destilada, finalizado com uma secagem com dióxido de carbono (CO_2). De modo a minimizar o efeito de carga elétrica na superfície, procedeu-se a um revestimento muito fino de carbono na superfície da amostra. Contudo, ao cobrir a superfície da amostra com carbono, existe o risco de amorfizar a superfície minimizando assim a qualidade do padrão de difração. Neste caso, apenas metade da superfície foi revestida e a análise por EBSD foi realizada na interface entre a superfície revestida e não revestida. O revestimento de carbono foi realizado num evaporador de ultra vácuo designado por E 6700, Quorum/Polaron, durante 2 segundos sob uma pressão de 2×10^{-4} mbar. Foi registada uma corrente de 80 A para a descarga da grafite. A Figura 45 mostra um exemplo de um mapa de difração com fraca qualidade e com alguma evidência de fenómenos de deriva do feixe.

Quanto aos parâmetros de análise por EBSD, estes serão mencionados para cada análise específica no capítulo de apresentação e discussão dos resultados, na subsecção referente às análises por EBSD.

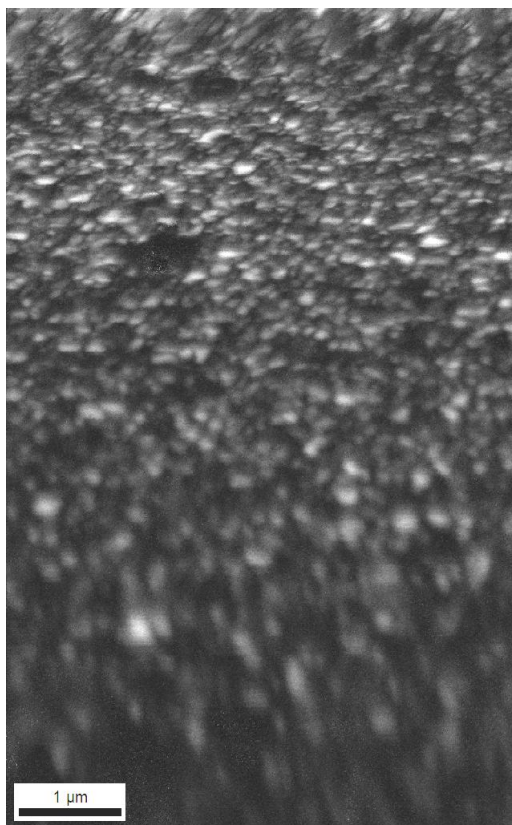


Figura 45 – Exemplo de um mapa de difração com fraca qualidade, obtido por análise EBSD de uma superfície rugosa de um filme de ZnO:Al como depositado (sem preparação específica da superfície). Este mapa corresponde a uma superfície de $5\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ (com grelhas de digitalização hexagonal), com um passo de 10 nm e uma tensão de aceleração de 20 kV.

5.4 – Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X

O recurso à técnica de difração de raios X teve como objetivo a caracterização da cristalinidade dos filmes de ZnO:Al. Os filmes foram analisados num difractómetro de raios X – Bruker AXS D8 Discover (do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – pólo de Azurém) com radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $1,5406\text{ }\text{\AA}$. As análises foram realizadas na configuração de geometria $\theta - 2\theta$, com um varrimento 2θ entre 25° e 80° , com um espaçamento de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 1,5 s entre cada medida. Neste caso, estes ângulos são obtidos por rotação do feixe incidente e do detetor, sem que haja rotação do filme. A referência dos picos de ZnO foi obtida pela base de dados do centro internacional de difração (ICDD card nr. 01-089-0510) com o auxílio do software EVA da Bruker AXS.

5.5 – Caracterização ótica por espectroscopia

Os ensaios de espectroscopia ótica, com o intuito de avaliar a transmitância dos filmes produzidos, foram realizados num espectrofotómetro Shimadzu UV-2501PC do Departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Azurém. A aquisição dos resultados da transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) foi realizada com o auxílio do software UVPROBE da Shimadzu. As análises foram efetuadas numa gama de comprimentos de onda entre 200 e 900 nm, com um intervalo de 1 nm e uma janela (*slit*) de 2 nm.

Também foram realizadas medidas de reflectância e de transmitância (estudadas para uma maior gama de comprimentos de onda do espectro eletromagnético) num espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC, localizado no departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Gualtar, sendo que análises foram efetuadas numa gama de comprimentos de onda entre 250 e 2500 nm. Para a obtenção dos valores de reflectância foi necessária a utilização de uma esfera integradora inserida em um compartimento do espectrofotómetro, tendo a função de detetar a distribuição difusa da luz. A parede interna da esfera integradora é provida de pastilhas de sulfato de bário. O sulfato de bário é uma referência internacional, com 98% de reflectância [130]. As curvas experimentais da transmitância e reflectância dos filmes foram modeladas através de um programa de simulação ótica comercial (SCOUT) [131], tendo sido obtidos os resultados da espessura, do hiato de energia e da função dielétrica. A partir desta última foi possível determinar o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k).

5.6 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente foi realizada segundo medidas de efeito Hall, no equipamento Ecopia model HMS-5000 (na configuração de quatro pontas de Van der Paw) do Departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Azurém. Os testes foram realizados com temperaturas que variaram de 300 a 350 K em intervalos de 5 K (26,85 °C – 76,85 °C) à pressão atmosférica, para medidas de resistividade elétrica (ρ), concentração de portadores de carga (n) e mobilidade dos portadores de carga (μ). Foram criados contatos óhmicos nas extremidades da superfície do filme de modo

a criar contatos entre as pontas de medição do sistema e o filme. A resistência de folha e as voltagens de Hall foram obtidas através da utilização de um campo magnético de 0,560 T.

A caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C foi realizada pelo método de quatro pontas de modo a determinar a resistência elétrica superficial dos filmes. Para estas medições recorreu-se ao amperímetro (Keithley Source Meter 2410 (1100 V)), ao voltímetro (Keithley Nano-voltmeter 2182) e ao conversor I-V (interface entre a fonte de alimentação e o voltímetro) do Departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Gualtar. Os ensaios foram realizados com uma corrente variável entre 0,2 e 1,0 mA. Para os testes de efeito de Hall recorreu-se a um campo magnético 1 T (10 000 Gauss) perpendicular ao plano do filme. Aplicaram-se valores de corrente (para as duas polaridades) entre 0,3 e 0,9 mA. Nestes testes, para além do equipamento utilizado na técnica das quatro pontas (amperímetro, voltímetro e conversor I-V), juntam-se duas fontes de corrente (Electromagnet (+/- 1,2 Tesla), GMW 3470).

5.7 – Caracterização mecânica por nanoindentação

As propriedades mecânicas dos filmes de ZnO:Al foram analisadas através de testes de nanoindentação de modo a verificar a dureza e o módulo de Young. As medições de dureza foram efetuadas num nanoindentador “MicroMaterials Nanotest” (do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – pólo de Azurém) com o dispositivo posicionado para as medições de nano testes (neste sistema a carga varia de 10 μ N a 500 mN). O indentador utilizado durante os ensaios de nanoindentação foi do tipo Berkovich, tendo a ponta de diamante uma geometria triangular piramidal. Um indentador geometricamente perfeito, em condições ideais, ao atuar sobre um material com recuperação elástica homoganeamente distribuída, fornece uma indentação característica cuja vista de topo se assemelha a uma pirâmide invertida; um exemplo disto encontra-se ilustrado na Figura 46.

Foram efetuadas 20 medições em cada superfície de cada amostra sendo aplicada uma carga de 5 mN. A carga foi definida de modo a que a profundidade de penetração não ultrapassasse 10% da espessura dos filmes [127], pois deste modo evita-se a influência do substrato. As amostras foram coladas no cilindro porta-amostras com recurso a uma cola à base de cianoacrilato. Este tipo de fixação permite que a amostra fique bem fixa e paralela ao

indentador. A Figura 47 mostra uma fotografia do nanodurímetro utilizado nas medições de dureza.

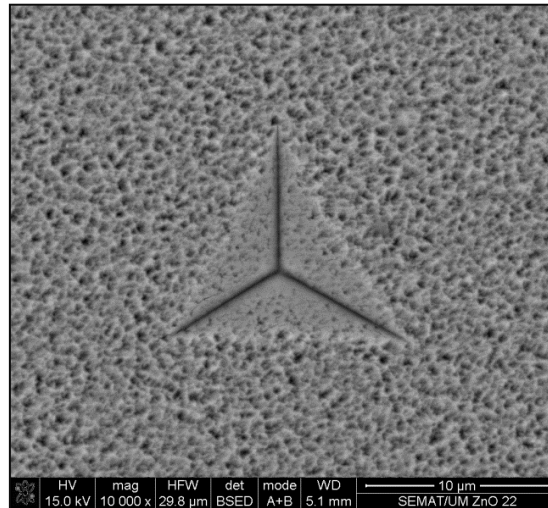


Figura 46 - Imagem obtida por MEV (*NanoSEM - FEI Nova 200 - FEG/SEM*) de uma indentação do tipo Berkovich sobre a superfície de um filme de ZnO:Al.

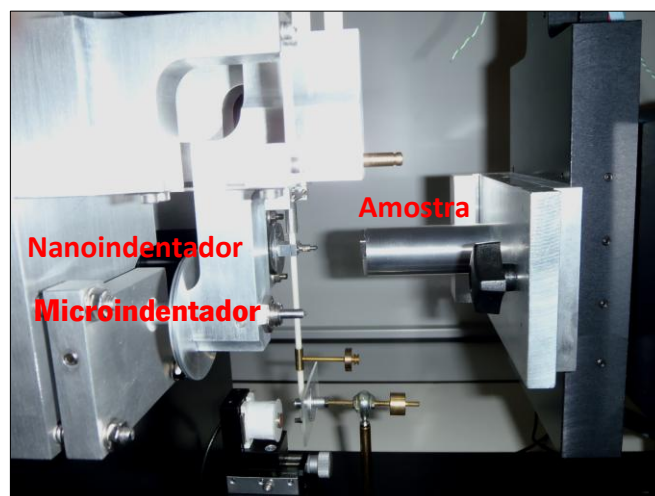


Figura 47 - Nanodurímetro “MicroMaterials Nanotest” pertencente ao laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – pólo de Azurém - Guimarães.

CAPÍTULO 6 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 – Comparação da morfologia dos filmes de ZnO:Al obtidos com diferentes parâmetros de deposição

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na caracterização morfológica da superfície e da seção de corte dos filmes, obtidos por MEV, evidenciando a influência dos parâmetros de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al.

6.1.1 – Morfologia dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara

A Tabela 5 mostra a identificação dos filmes analisados morfológicamente, à temperatura ambiente.

Tabela 5 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara				
Amostra N°	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Análise morfológica na superfície	Análise morfológica na seção de corte
28A	15	0	☑	☑
28B	15	25	☑	-
28C	15	50	☑	☑
26A	15	75	☑	-
27A	15	100	☑	-
25A	30	0	☑	-
25B	30	25	☑	-
25C	30	50	☑	-
26B	30	75	☑	-
27B	30	100	☑	-
14A	45	0	☑	☑
14B	45	25	☑	-
14C	45	50	☑	☑
15A	45	75	☑	-
15B	45	100	☑	-
12A	60	0	☑	☑
12B	60	25	☑	-
12C	60	50	☑	☑
26C	60	75	☑	-
27C	60	100	☑	-

As Figuras 48, 49, 50 e 51 mostram os conjuntos de micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente. Cada conjunto está representado pelo tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos), onde são comparadas as diferentes superfícies obtidas por diferentes aplicações do potencial de polarização negativa (bias) ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V).

A Figura 48 apresenta a morfologia dos filmes depositados durante 15 minutos, com variação da aplicação do bias.

Relativamente às superfícies obtidas com tempo de deposição de 15 minutos, a morfologia do filme que não recebeu aplicação do bias ao substrato – ligado à terra, apresenta uma superfície mais rugosa, com uma forma de grão regularmente cônica e com uma certa heterogeneidade em termos de tamanhos de grãos, onde se pode verificar a presença de grãos com diferentes tamanhos e ainda dispostos sem orientações preferenciais. Verifica-se ainda que os grãos possuem um crescimento tridimensional. Esta microestrutura ocorre devido a uma competição no processo de evolução de crescimento do filme, onde apenas os grãos com crescimento mais rápido com direção paralela à direção do crescimento do filme subsistem enquanto que os outros grãos tendem a serem suplantados. Nas superfícies onde a deposição consistiu em aplicação do bias ao substrato de 25 V e 50 V, as imagens sugerem um filme com morfologia superficial semelhante à do filme que não recebeu aplicação do bias, no que diz respeito à rugosidade, heterogeneidade em tamanhos de grãos, e disposição dos grãos sem uma ordem preferencial. Verifica-se também um crescimento tridimensional. No entanto, estes filmes apresentam uma morfologia com a presença de grãos mais arredondados, promovida pelo bombardeamento iônico. A medida que há um aumento da aplicação do bias ao substrato para 75 V, verifica-se que a morfologia superficial dos filmes apresenta grãos mais largos e mais compactos devido ao elevado bombardeamento iônico que promove uma maior energia térmica ao substrato fazendo com que haja maior coalescência das ilhas formadas pela união de núcleos. Na superfície onde a deposição consistiu na aplicação do bias ao substrato de 100 V, a imagem sugere uma morfologia superficial com uma certa degradação evidenciada por uma heterogeneidade no tamanho das fronteiras de grãos, sugerindo a formação de lacunas na superfície do filme. A polarização excessiva provoca defeitos na frente de crescimento do filme, bem como um possível fenómeno de repulverização, resultando numa degradação.

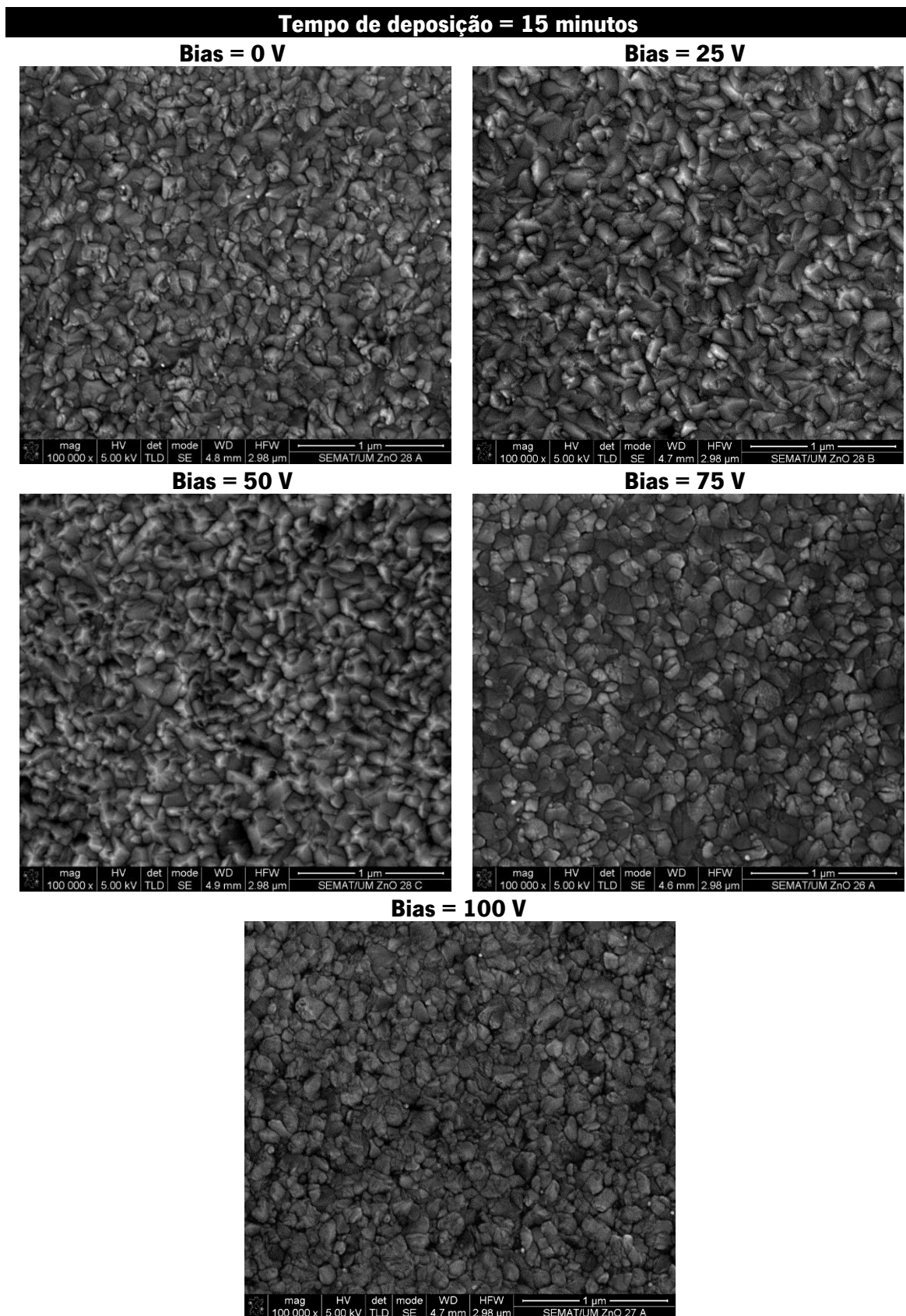


Figura 48 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e bias variável.

A Figura 49 apresenta a morfologia dos filmes depositados durante 30 minutos, com variação da aplicação do bias.

A morfologia do filme obtida sem aplicação do bias ao substrato apresenta grãos orientados aleatoriamente e com uma certa heterogeneidade em termos de tamanhos de grãos. As morfologias com a aplicação de bias com valores de 25 V e 50 V apresentam formas semelhantes evidenciadas por um crescimento tridimensional dos grãos orientados aleatoriamente. Neste caso, são observados vazios entre as fronteiras de grãos, característicos de filmes obtidos sem o bombardeamento de partículas energéticas, o que nos leva a crer que possa ter ocorrido um problema no processo decorrente de deposição. Os filmes depositados com aplicação do bias com valores de 75 V e 100 V apresentam morfologias características semelhantes à dos outros filmes (obtidos com os mesmos parâmetros, diferenciando-se apenas o tempo de deposição), evidenciadas por um alargamento do tamanho dos grãos indicando um empacotamento mais denso. Estas características são tão mais visíveis quanto maior for o valor do bias aplicado.

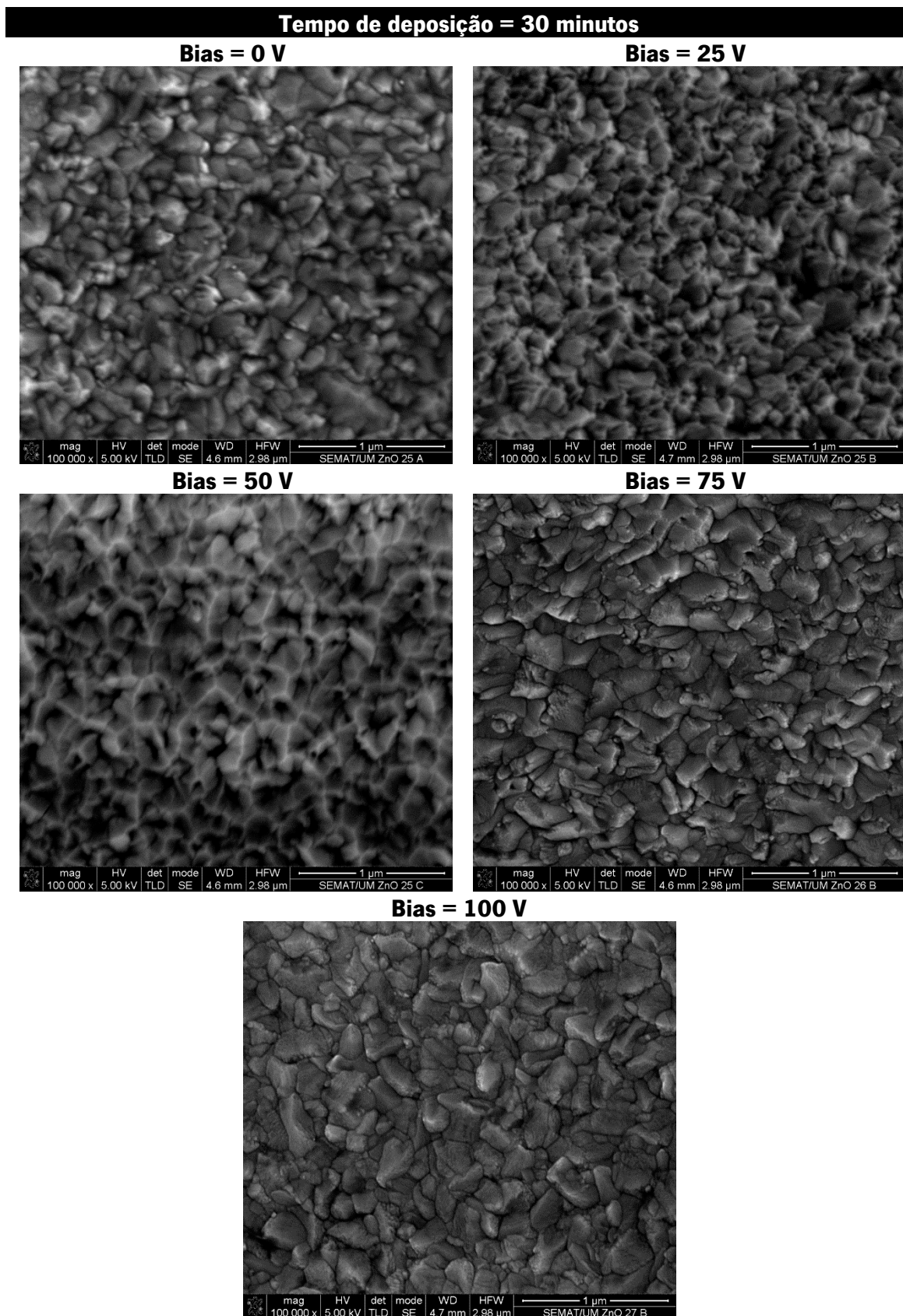


Figura 49 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 30 minutos e bias variável.

A Figura 50 apresenta a morfologia dos filmes depositados durante 45 minutos, com variação da aplicação do bias. No caso dos filmes depositados sem a aplicação do bias, os grãos aparecem com uma estrutura cônica evidenciada pela forma alongada e com alguns pequenos grãos esféricos incorporados na sua superfície. Neste caso, onde a deposição do filme foi realizada com baixa temperatura, os adátomos adquirem baixas mobilidades superficiais sem ultrapassar a barreira de difusão. A mobilidade dos adátomos na superfície pode ser alterada face à aplicação do potencial bias ao substrato, devido ao aumento do fluxo de partículas energéticas (elétrões ou iões). Isto significa que as partículas vão crescer no mesmo local primeiramente atingido, fenómeno este denominado por deposição “balística”, já que o único parâmetro que afeta o crescimento do filme é a direção proveniente do fluxo de entrada [90,132]. Por outro lado, o incremento do bombardeamento contínuo por espécies energéticas leva ao desenvolvimento de estruturas evidenciadas por colunas mais densas em detrimento da função da energia cinética das partículas. Deste modo, verifica-se que à medida que o valor do bias é incrementado, os filmes começam a apresentar grãos mais alargados e mais compactos, sugerindo um empacotamento mais denso dos mesmos, uma vez que o bombardeamento iónico (para gerar defeitos pontuais no substrato) faz aumentar a densidade dos núcleos. Esta característica morfológica verifica-se mais acentuada nos filmes depositados com o maior valor de bias (75 V e 100 V). Esta evolução tendencial das características morfológicas dos filmes, face à aplicação e incremento do potencial bias ao substrato é visivelmente verificada nas deposições que decorreram durante 15 e 60 minutos.

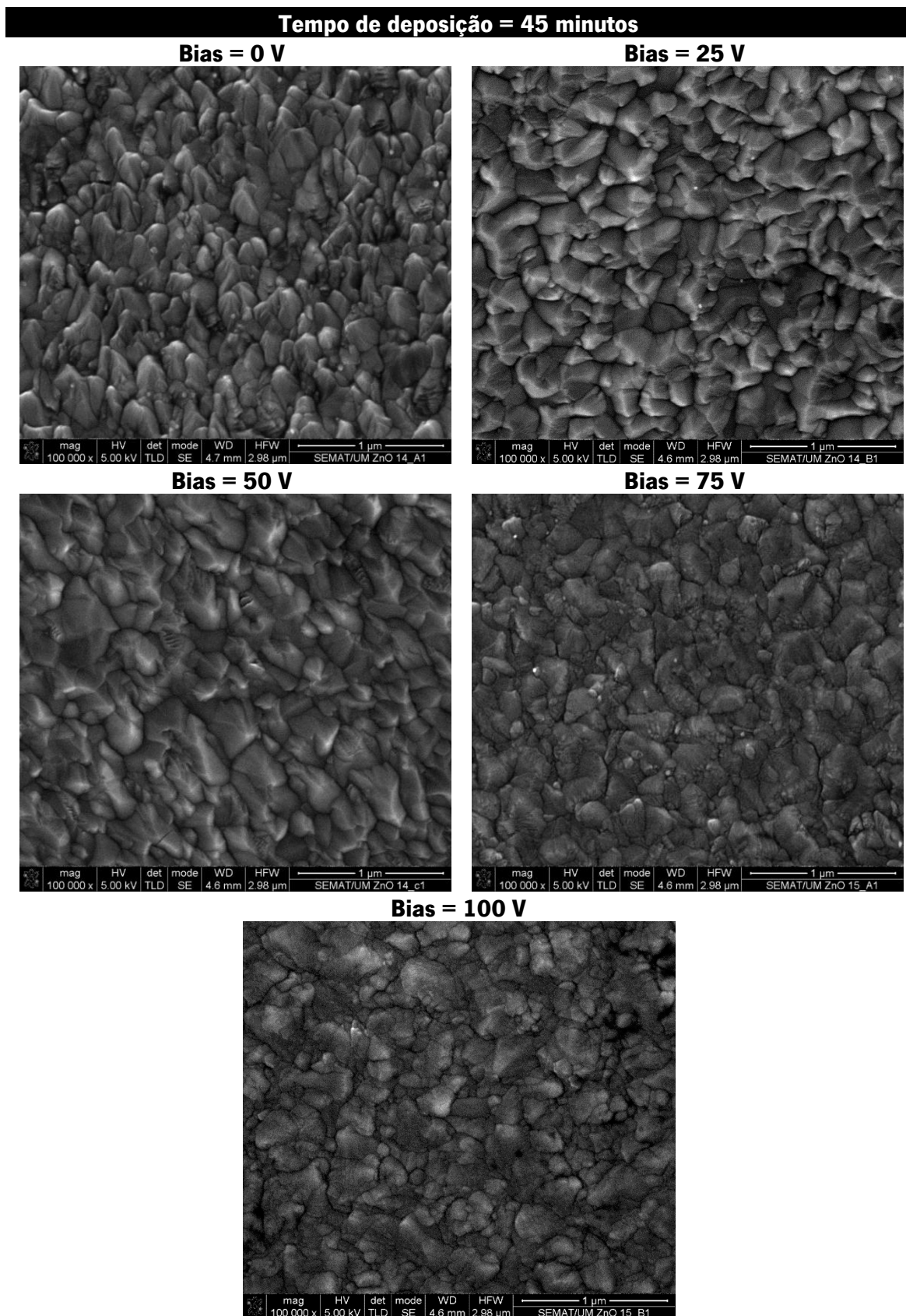


Figura 50 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e bias variável.

Os filmes mais espessos, obtidos durante uma deposição de 60 minutos (Figura 51), apresentam uma morfologia irregular com grãos largos rodeados por grãos de tamanhos menores. O tempo de deposição pode influenciar a microestrutura do filme de modo a originar um aumento da tensão residual e criar pontos de defeitos, sendo estas características mais evidentes com o aumento do valor do bias aplicado ao substrato. No entanto, ao comparar estas morfologias com as outras morfologias de filmes depositados com menor tempo, verifica-se a mesma tendência onde a morfologia do filme que não recebeu aplicação do bias ao substrato – ligado à terra, apresenta uma superfície mais rugosa, com uma forma de grão regularmente cônica e com uma certa heterogeneidade em termos de tamanhos de grãos, onde se pode verificar a presença de grãos com diferentes tamanhos e ainda dispostos sem orientações preferenciais. À medida que o valor do bias é incrementado, os filmes começam a apresentar grãos mais alargados e mais compactos, sugerindo um empacotamento mais denso dos mesmos. Quando comparados os quatro conjuntos das imagens (Figuras 48, 49, 50 e 51), é evidente o aumento do tamanho dos grãos com o aumento do tempo de deposição de 15 minutos para 60 minutos, indicando que a morfologia dos filmes é dependente do tempo de deposição.

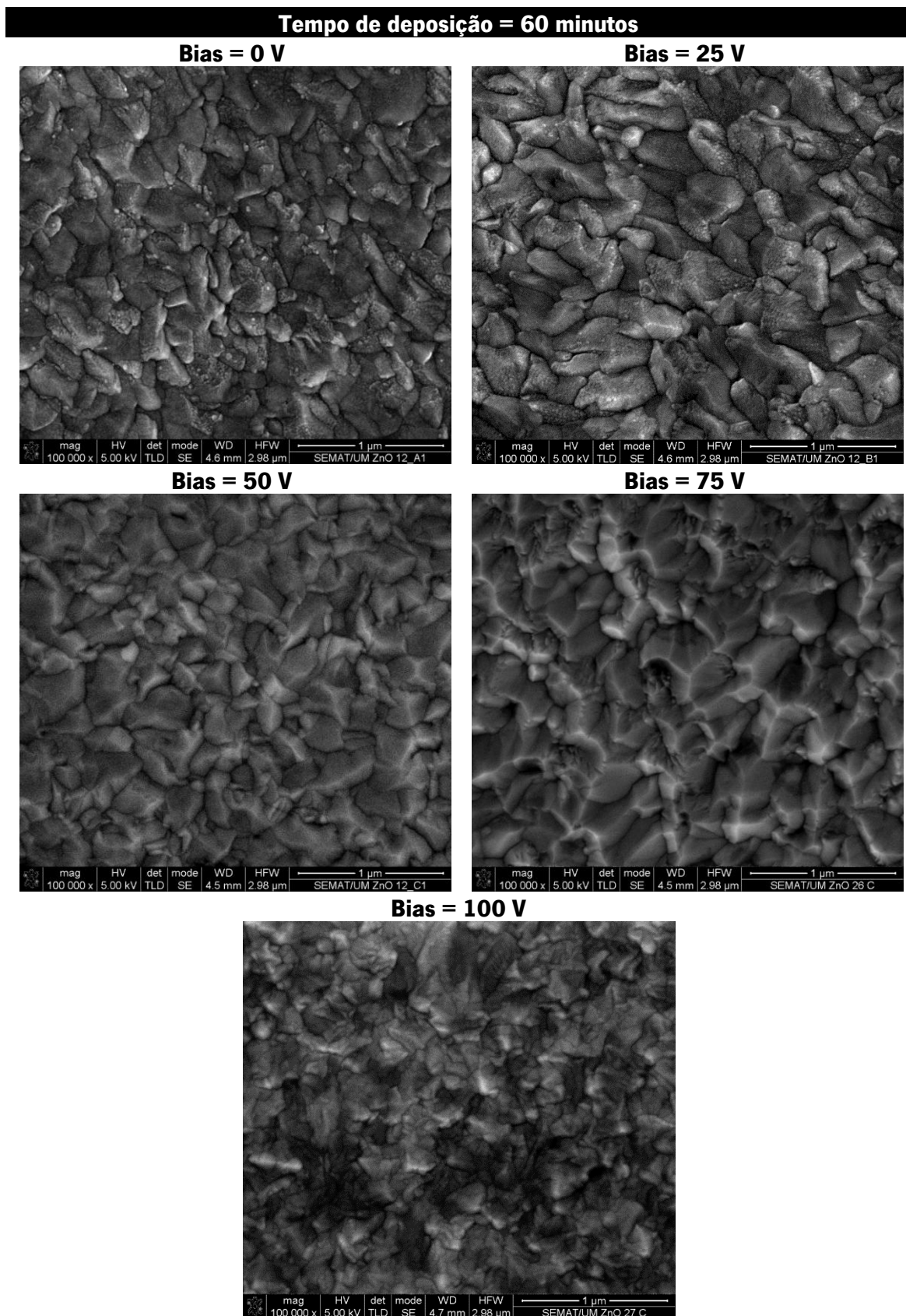


Figura 51 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e bias variável.

A Figura 52 mostra a comparação da morfologia das seções de corte obtidas pelos filmes de ZnO:Al depositados durante 15, 45 e 60 minutos e com bias variável entre 0 V e 50 V. Quando analisados em corte, verifica-se que os filmes possuem uma morfologia representada por colunas verticais onde a continuidade das colunas ao longo da espessura do filme é perturbada por nucleações secundárias de grãos. Isso sugere a existência de uma competição entre as colunas durante o seu crescimento, o que quer dizer que na medida em que algumas colunas crescem, tanto em largura como em altura, outras de menor largura tendem a cessar o seu crescimento. Além disso, as imagens evidenciam um gradiente de tamanhos de grãos a partir da interface entre o filme e o substrato de vidro até a superfície do filme. Isso implica uma morfologia não regular do crescimento dos grãos através do filme. Ou seja, alguns grãos crescem progressivamente até a superfície enquanto que outros ficam confinados na espessura do filme.

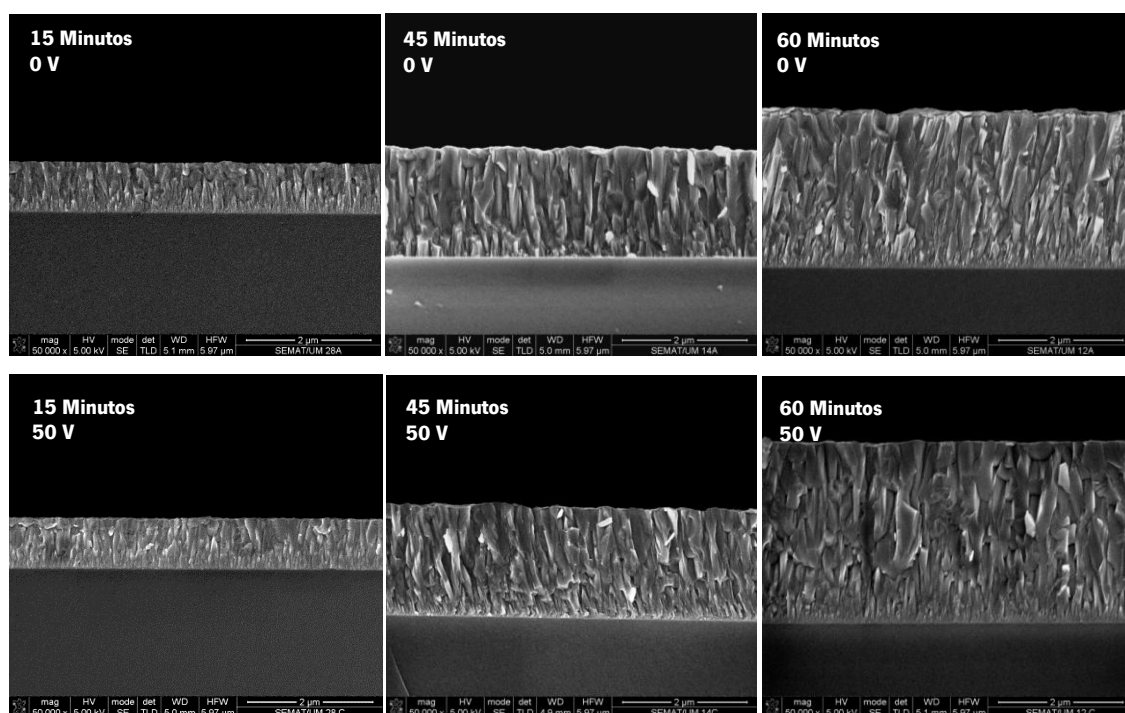


Figura 52 – Comparação da morfologia das seções de corte obtidas pelos filmes de ZnO:Al depositados durante 15, 45 e 60 minutos e com bias variável entre 0 V e 50 V.

A formação das colunas com diferentes larguras pode ser explicada a partir do seguinte princípio (Figura 53): na fase inicial do crescimento formam-se ilhas de tamanhos distintos, devido à incidência quase perpendicular dos adátomos. O crescimento continua a desenvolver-se nos topos das ilhas, embora também haja um crescimento lateral, influenciado principalmente

pela difusão adatomica do material depositado. No entanto, na fase inicial da deposição, o crescimento lateral das colunas de menor largura é descontinuado pelo efeito de auto-sombra [87]. Macroscopicamente, o efeito sombra tem duas formas de tratamento, através de conceitos de auto-sombra ou sombra geométrica. No primeiro caso, a sombra é produzida pelo crescimento do filme nos pontos altos da superfície, produzindo menor taxa de deposição em pontos de menor altura no filme. No segundo caso, a sombra geométrica acontece integralmente pela geometria que o substrato apresenta [87].

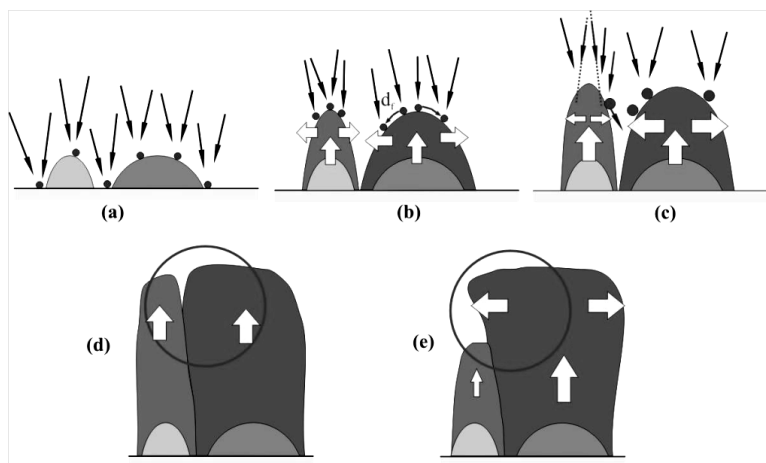


Figura 53 - Formação das colunas com diferentes larguras: (a) fase inicial do crescimento (formação de ilhas); (b) crescimento inicial das colunas (preferencialmente na parte superior das ilhas); (c) efeito sombra que se apresenta nas colunas em plena formação (geralmente em colunas de menor largura do que as vizinhas de maior largura); (d) a taxa de crescimento lateral similar das duas colunas vizinhas; (e) Taxa de crescimento lateral aumentada pela difusão adatomica influenciada pela maior energia de incidência. Adaptado de [87].

Tendo em consideração o tempo de deposição, é visivelmente notória (e expectável) a variação do tamanho das espessuras dos filmes. Há um incremento da espessura com o aumento do tempo de deposição. Comparativamente aos valores de bias de 0 V e de 50 V verifica-se que as espessuras dos filmes depositados durante 15 e 45 minutos não sofrem alterações, o que nos leva a crer que o bias não influencia a espessura dos filmes. No entanto, verifica-se que a espessura do filme depositado durante 60 minutos e com uma aplicação do potencial bias de 50 V é superior a do filme que não teve aplicação do bias ao substrato durante a deposição (o que pode ser explicado pelo aumento da taxa de deposição). Neste filme mais espesso é evidente o desenvolvimento de estruturas mais densas (sugerindo um empacotamento mais denso das colunas) em detrimento da função da energia cinética das

partículas face à aplicação do bias. A Figura 54 mostra uma representação esquemática da estrutura de filmes depositados a baixa temperatura sem aplicação do bias (esquerda) e com aplicação do bias (direita) para o crescimento dos filmes. A imagem da esquerda sugere uma estrutura colunar separada por vazios causada principalmente pela rugosidade e, também caracterizada por grãos sem uma orientação preferencial. A imagem da direita sugere uma estrutura colunar separada por fronteiras de grãos e também, sem orientação preferencial dos mesmos [90].



Figura 54 - Desenho esquemático da estrutura de filmes depositados a baixa temperatura (T. ambiente da câmara de deposição) sem aplicação do bias (esquerda) e com aplicação do bias (direita). Adaptado de [90].

6.1.2 – Morfologia dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C

A Tabela 6 mostra a identificação dos filmes analisados morfologicamente à temperatura de 250 °C.

Tabela 6 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura = 250 °C				
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Análise morfológica na superfície	Análise morfológica na seção de corte
32	15	0	☑	-
29	15	50	☑	-
30	15	75	☑	-
31	15	100	☑	-
33	45	0	☑	-
39	45	50	☑	-
19	45	75	☑	-
38	60	0	☑	-
6	60	50	☑	☑
22	60	75	☑	-
9	60	100	☑	-
10	60	150	☑	-

As Figuras 55, 56 e 57 mostram os conjuntos de micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C. Cada conjunto está representado pelo tempo de deposição (15, 45 e 60 minutos), onde são comparadas as diferentes superfícies obtidas por diferentes aplicações do potencial de polarização negativa (bias) ao substrato (0, 50, 75 e 100 V).

A Figura 55 mostra a morfologia dos filmes depositados durante 15 minutos, com variação da aplicação do bias. Os filmes depositados durante 15 minutos apresentam morfologias semelhantes quando comparados com os filmes obtidos com a aplicação e incremento do bias ao substrato. Os grãos são bem definidos separados por fronteiras de grãos. Nestas micrografias, são prevaletentes os grãos com forma piramidal e esta característica é mais evidente na morfologia do filme que não teve aplicação do bombardeamento iônico ao substrato durante a deposição. À medida que aumenta o valor do bias, vai se verificando maior heterogeneidade nas formas dos grãos, pressupondo-se que uma polarização excessiva pode ocasionar defeitos na frente de crescimento do filme fino, bem como um fenómeno de repulverização. Quando a deposição decorre a elevadas temperaturas, os adátomos conseguem ultrapassar a barreira de difusão, o que quer dizer que os adátomos são capazes de se difundirem em cristais ou outros grãos subjacentes, ou seja, ocorre uma auto-difusão superficial. No entanto, não conseguem difundir fora do grão ou de um grão para outro, assim, os adátomos não conseguem ultrapassar a barreira existente no limite do grão. Portanto, não ocorre interação ou competição entre grãos vizinhos permitindo assim o crescimento de colunas facetadas. Além disso, a influência da temperatura na deposição faz com que a mobilidade térmica induzida aumente permitindo que os adátomos sejam capazes de se nuclearem e formarem ilhas. Como tal, cada ilha ou grão conseguirá crescer de acordo com a determinação cinética habitual do cristal [90,133,134]. Logo, em contraste ao que se passa nos filmes depositados a baixas temperaturas, os filmes depositados a altas temperaturas apresentam grãos facetados. Devido a uma anisotropia na taxa de crescimento perpendicular de diferentes planos cristalográficos, o facetamento dos grãos durante o crescimento do filme ocorre de tal forma que os grãos são anulados por planos de menor taxa de crescimento cristalográfico. Mesmo na ausência de bombardeamento energético, os espaços vazios entre as colunas são preenchidos devido ao aumento da mobilidade dos adátomos. Como tal, as colunas não são separados por espaços vazios, mas por fronteiras de grãos.

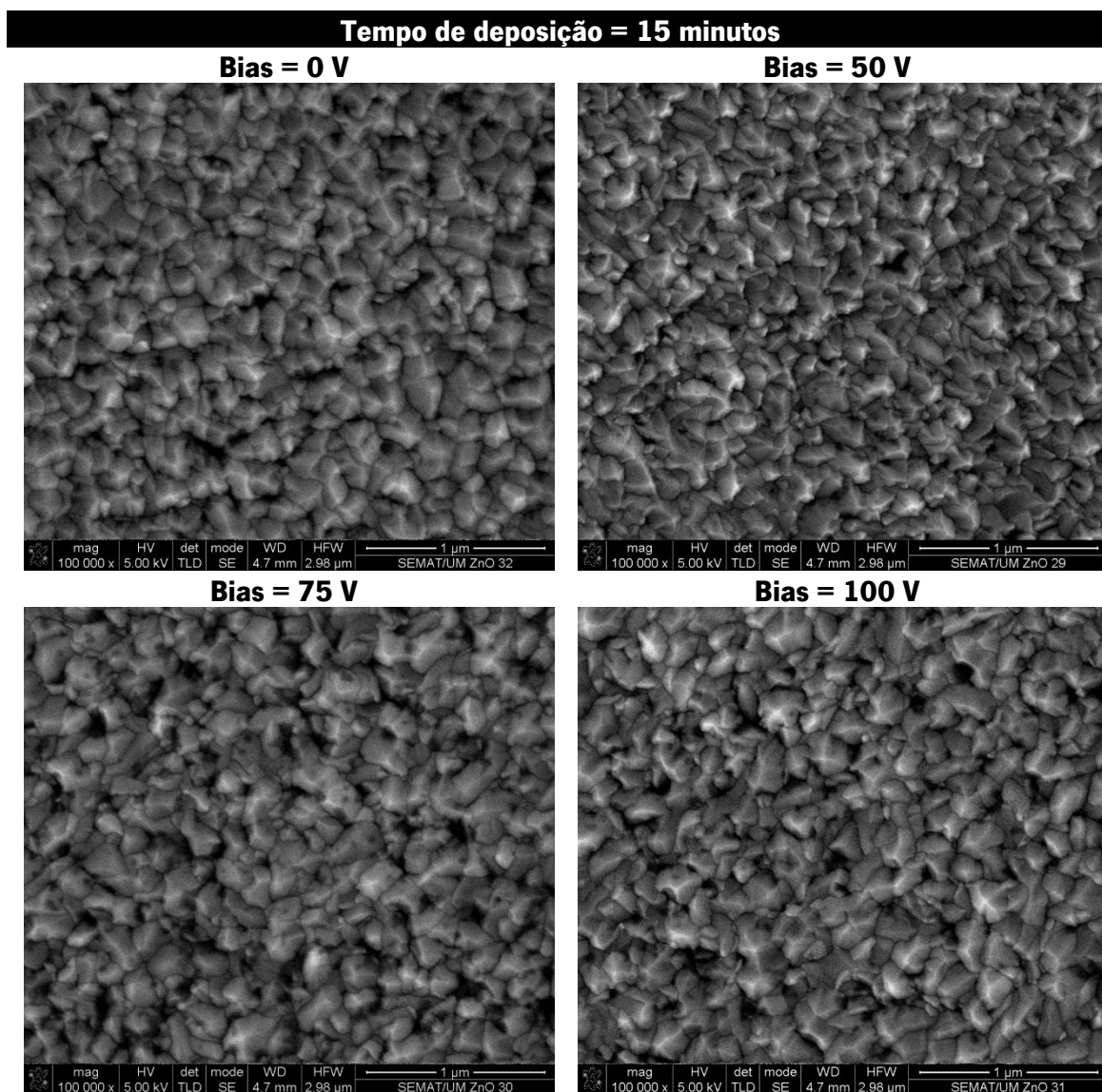


Figura 55 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e bias variável.

A Figura 56 apresenta a morfologia dos filmes depositados durante 45 minutos, com variação da aplicação do bias.

Os filmes depositados durante 45 minutos apresentam a mesma tendência nas características morfológicas dos filmes depositados durante 15 minutos apresentando grãos facetados e uma maior heterogeneidade nas formas dos grãos com o aumento do bias ao substrato para 75 V.

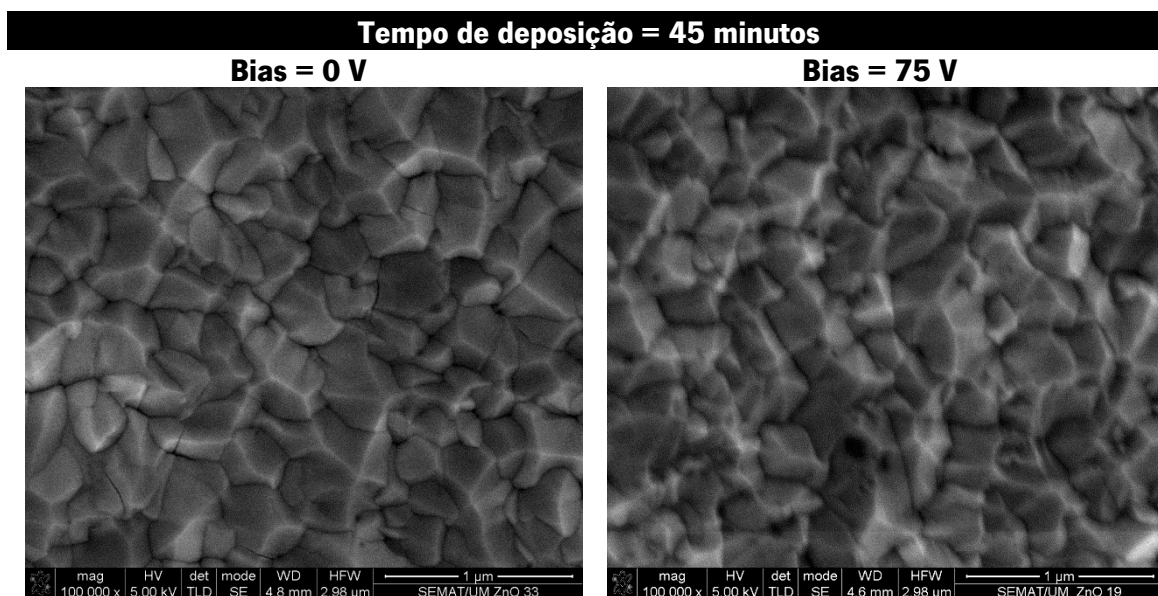


Figura 56 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e bias variável.

A Figura 57 apresenta a morfologia dos filmes depositados durante 60 minutos, com variação da aplicação do bias. Os filmes depositados durante 60 minutos apresentam características morfológicas muito distintas quando comparados em relação à aplicação do bias ao substrato. Os filmes sem aplicação do bias apresentam grãos muito pequenos separados por fronteiras onde são verificados muitas porosidades. Este tipo de morfologia não é expectável de uma deposição realizada com elevada temperatura, a não ser que tenha ocorrido a entrada de gases reativos dentro da câmara de deposição, por qualquer descontrolo do sistema. Já no filme depositado com uma aplicação de bias de 50 V verificam-se grãos alongados com uma inclinação preferencial e fronteiras de grãos bem definidas. O filme com aplicação de bias ao substrato com valor de 75 V apresenta uma morfologia com grãos facetados mas de diferentes tamanhos, fronteiras de grãos bem definidas mas também uma certa degradação da superfície evidenciada por presença de lacunas. Como já foi mencionada em outras caracterizações, uma polarização excessiva provoca defeitos na frente de crescimento do filme fino, bem como um fenómeno de repulverização. A morfologia do filme produzido com um valor de bias de 100 V ao substrato não é uma morfologia expectável uma vez que é caracterizada por uma superfície onde não se notam grãos individuais, assim também como não é possível observar as fronteiras dos grãos, sugerindo que a estrutura está completamente compactada. O filme com aplicação de bias ao substrato com valor de 150 V apresenta uma morfologia com grãos maiores e facetados,

fronteiras de grãos bem definidas e uma indicação de maior densidade e compactação dos grãos formados, sugerindo uma diminuição da rugosidade superficial do filme.

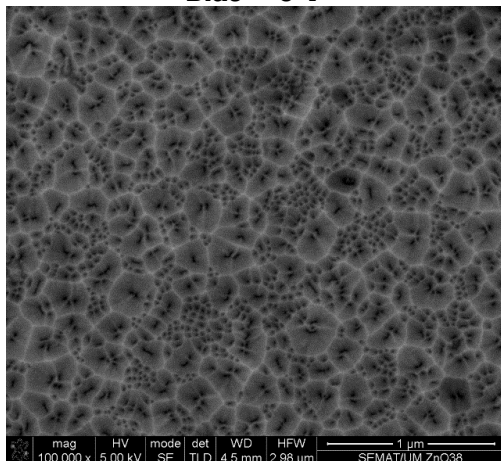
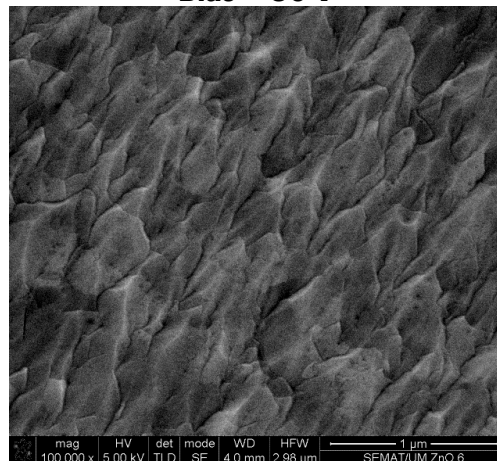
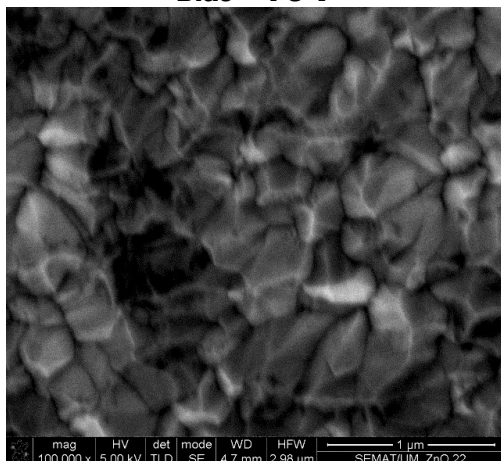
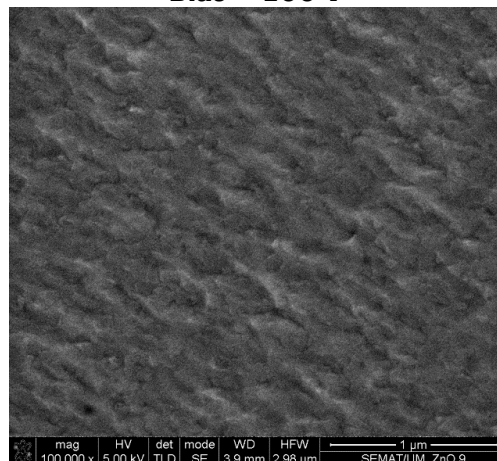
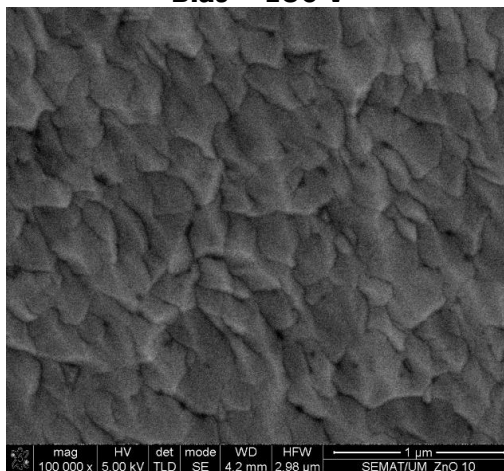
Tempo de deposição = 60 minutos**Bias = 0 V****Bias = 50 V****Bias = 75 V****Bias = 100 V****Bias = 150 V**

Figura 57 - Comparação da morfologia das superfícies dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e bias variável.

6.1.3 – Comparação da morfologia da seção de corte dos filmes de ZnO:Al depositados a temperatura ambiente e a temperatura de 250 °C

Nesta seção é abordado o efeito da temperatura do substrato durante a deposição, nas morfologias dos filmes de ZnO:Al. A Figura 58 mostra as micrografias da seção de corte (transversal ao crescimento do filme), evidenciando a microestrutura da evolução dos grãos de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura ambiente (a) e a temperatura de 250 °C (b). Ambos os filmes tiveram um tempo de deposição de 60 minutos e aplicação do bias ao substrato de 50 V. Os filmes depositados a baixas temperaturas apresentam grãos em fases metastáveis, longe do equilíbrio termodinâmico o que leva a que a mobilidade dos átomos seja baixa e a barreira de nucleação pequena, que por sua vez induz a uma orientação aleatória das ilhas formadas pela união de núcleos, originando assim um filme com uma estrutura colunar menos dominante (Figura 58 (a)). A Figura 58 (b) mostra uma imagem da seção de corte onde, para o filme depositado a 250 °C, é possível visualizar um ordenamento preferencial na evolução do crescimento do filme, bem como uma estrutura de grão mais alongada, assim como informação sobre a fusão e coalescência dos núcleos.

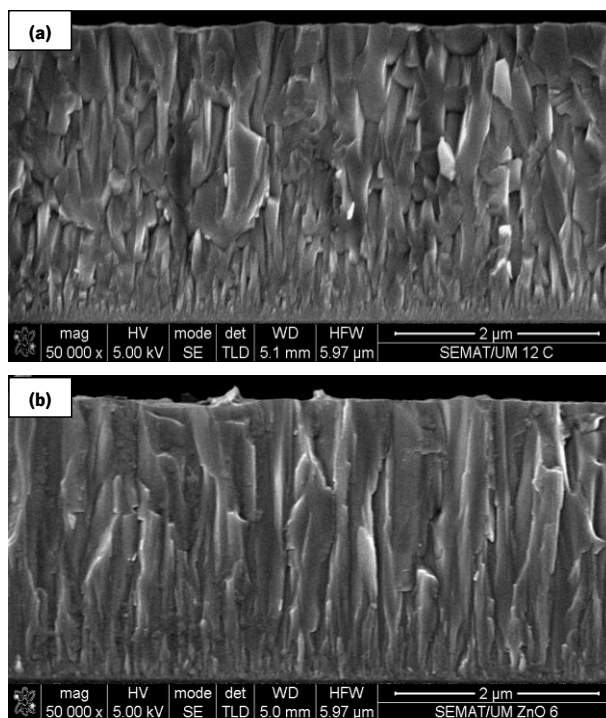


Figura 58 – Micrografias da seção de corte (transversal ao crescimento do filme), evidenciando a microestrutura da evolução dos grãos de filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente (a) e à temperatura de 250 °C (b).

6.2 – EBSD: Caracterização da microestrutura e da cristalografia da zona da superfície e da seção de corte (transversal ao plano de deposição) de uma amostra de filme de ZnO:Al depositado por PVD

Numa primeira investigação, a análise por EBSD foi realizada num microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo – FEG da marca e modelo JEOL 7000F. Este trabalho foi realizado presencialmente no Pprime Institut, ENSMA da Universidade de Poitiers, França. Para a aquisição dos mapas de difração, recorreu-se à utilização de um programa computacional designado por OIM comercializado pela TSL. Este programa permite a aquisição e a indexação automáticas do padrão de difração de EBSD obtidos em cada ponto da área de varrimento de uma área pré selecionada. Estas análises serviram para caracterizar a microestrutura e a cristalografia da zona da superfície e da seção de corte (transversal ao plano de deposição) de uma amostra de filme de ZnO:Al depositado por PVD (tempo de deposição = 60 minutos; Bias = 150 V; temperatura do substrato = 250 °C). A amostra escolhida para esta primeira investigação foi definida com base no tamanho da sua espessura e, consequentemente no tamanho de grão, com aproximadamente 4 μm de espessura. O que significa que apresenta uma maior distribuição em tamanho de grãos cristalinos, permitindo deste modo viabilizar o estudo da cristalografia e da microestrutura através da técnica de EBSD. Além disso, foi a amostra que demonstrou uma morfologia mais homogénea, mais densa e compacta, sugerindo uma menor rugosidade superficial. A orientação cristalina pontual está relacionada com os eixos de referência diretamente dependentes dos eixos da amostra dentro do MEV, na configuração EBSD, como mencionado anteriormente.

6.2.1 – Resultados das análises de EBSD efetuadas na superfície do filme de ZnO:Al

A Figura 59 mostra um mapa de qualidade da imagem (IQ) com uma área de 8 μm x 10 μm com um varrimento de 20 nm, analisados a partir da superfície do filme de ZnO:Al. Para estas análises foi utilizada uma aplicação de tensão de aceleração de 10 kV e uma distância de trabalho de 15 mm. A distribuição homogénea do nível de cinza IQ em cada grão significa que a estrutura está relativamente bem cristalizada, sem sub-grãos ou zonas altamente deformadas dentro dos grãos. Neste tipo de mapas, os contornos dos grãos aparecem escuros devido à fraca

qualidade de difração. Quando o feixe de elétrons se concentra junto das fronteiras de grão, o padrão de difração resulta do volume respeitante aos grãos vizinhos. Isso leva a um padrão complexo, com uma baixa intensidade das bandas de Kikuchi e consequentemente, um valor muito baixo do parâmetro IQ. Neste mapa também são evidentes a presença de porosidades (ou buracos) representados por zonas mais escuras na imagem. Estas zonas mais escuras ocorrem devido ao efeito de sombra. As variações locais das condições de inclinação em comparação com os 70° de inclinação da superfície principal, levam a que o feixe de elétrons não consiga interagir com o fundo do buraco.

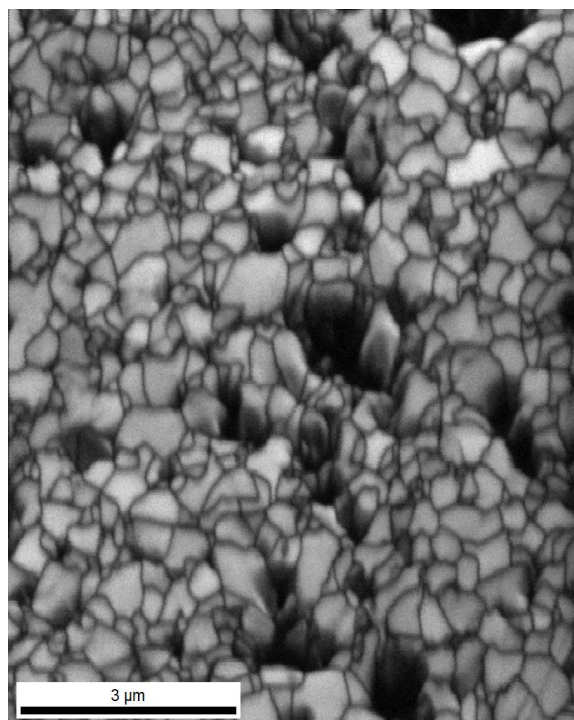


Figura 59 – Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), porosidades (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas).

A análise microestrutural quantitativa é normalmente apresentada por mapas de qualidade (IQ) e por mapas de figura de pólo inversa (IPF) [135]. A Figura 60 mostra a orientação cristalográfica sobreposta à informação IQ da Figura 59 – Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), porosidades (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas). Para isso, o mapa IPF é colorido de acordo com as direções cristalográficas que preferencialmente se alinham com a direção normal da superfície da amostra. Neste caso, a orientação cristalográfica preferencial ocorre segundo a direção [0001],

evidenciado pelos tons de vermelho presentes no mapa (ver triângulo de código de cores para orientações cristalográficas preferenciais).

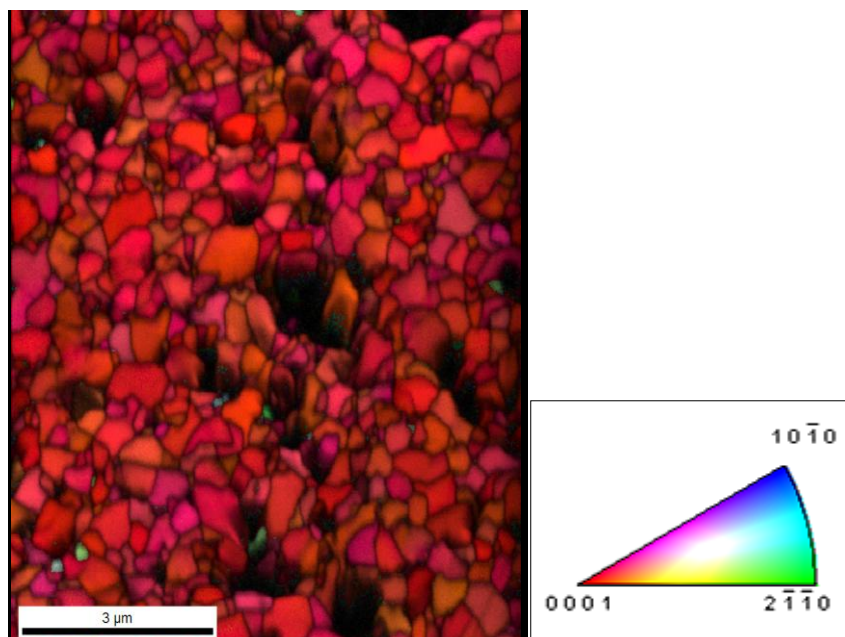


Figura 60 - Mapa IPF sobreposto ao mapa IQ evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] relativamente à direção normal à superfície (esquerda) verificado com o triângulo de código de cores (direita).

A Figura 61 mostra a figura de polos (PF) contínua para as direções [0001], [10 $\bar{1}$ 0], [10 $\bar{1}$ 1] e [10 $\bar{1}$ 2]. A imagem revela a existência de textura, indicando direções preferenciais nas orientações dos grãos, evidenciada pelo padrão de cores que estão aglomerados em torno dos polos correspondentes às orientações preferenciais. A maioria dos grãos apresenta direção cristalográfica [0001] de acordo com a direção normal, demonstrando que apresenta elevada textura no plano basal.

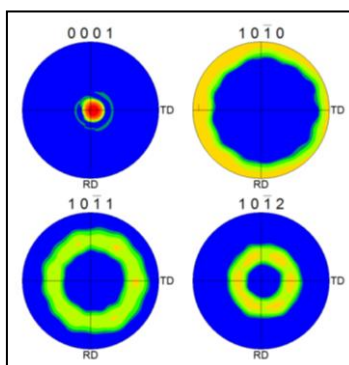


Figura 61 – Figura de polos contínua para as direções cristalográficas [0001], [10 $\bar{1}$ 0], [10 $\bar{1}$ 1] e [10 $\bar{1}$ 2].

A Figura 62 mostra o mapa da direção do cristal sobreposto ao mapa IQ evidenciando a orientação preferencial dos grãos, segundo as direções $[0001]$ e $[2\bar{1}\bar{1}0]$, com diferentes ângulos de tolerância (em graus). Uma percentagem de 88,5% dos grãos apresenta orientação $\langle 0001 \rangle$ com uma desorientação média de 15° / $[0001]$; 6,8% dos grãos apresentam orientação próxima da direção $\langle 0001 \rangle$ com uma desorientação média de 20° / $[0001]$ (definidos pela cor rosa no mapa) e apenas 3% correspondendo a grãos muito pequenos que apresentam orientações completamente diferentes correspondentes ao plano prismático (evidenciado a verde).

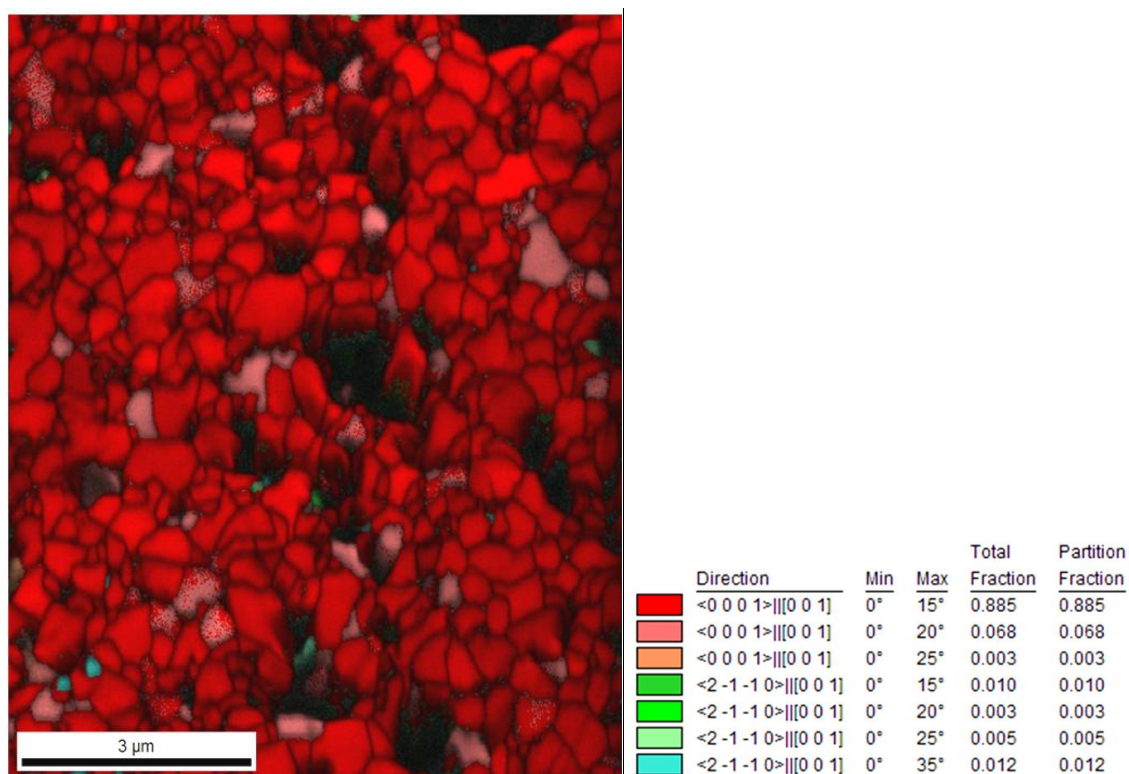


Figura 62 – Mapa da direção do cristal sobreposto ao mapa IQ mostrando a orientação preferencial dos grãos segundo as direções $[0001]$ e $[2\bar{1}\bar{1}0]$, com diferentes ângulos de tolerância (esquerda) e respetiva legenda (direita) com a fração (em percentagem) das orientações preferenciais dos grãos com diferentes ângulos de tolerância.

Pelas considerações anteriores, verificamos que a orientação local de cada grão foi descrita relativamente aos mesmos sistemas de referência macroscópicas relacionadas com a posição da amostra dentro do microscópio na configuração imposta para análises EBSD. No entanto, também é possível analisar a desorientação considerando a diferença angular entre os cristais. Isso pode ser feito através do formalismo eixo/ ângulo ou através da representação do

vetor Rodrigues-Frank [70]. Existem muitas formas de quantificar e visualizar a desorientação ou quantidades relacionadas com esta. Neste trabalho, esta análise foi realizada utilizando um mapa que descreve a desorientação média entre grãos vizinhos. A Figura 63 mostra o mapa de desorientação média de grão onde cada ponto (pixel) no grão é codificado com a mesma cor quando a desorientação permanece menor do que um dado valor pré-definido. Neste caso, a desorientação para cada par de pontos vizinhos dentro do grão, foi calculado usando um ângulo de tolerância de 5° (valor pré-definido). Verificou-se que o ângulo de desorientação dentro de cada grão está abaixo de 2° o que significa que não existe nenhuma rotação cristalina progressiva dentro dos grãos.

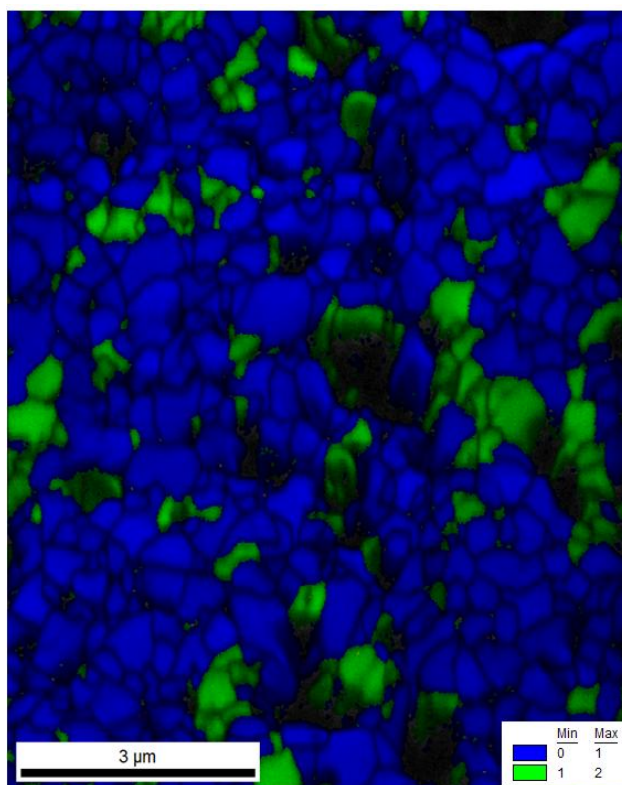


Figura 63 – Mapa da desorientação média do grão (em graus) com ângulo de tolerância pré-definido de 5° , evidenciando que o ângulo de desorientação é menor que 2° .

A Figura 64 mostra o mapa de tamanho de grãos, evidenciando que estes, através de uma distribuição Gaussiana, apresentam um tamanho médio de 400 nm. À esquerda está identificado o mapa representativo da distribuição do tamanho de grãos e à direita, a distribuição estatística do tamanho de grãos.

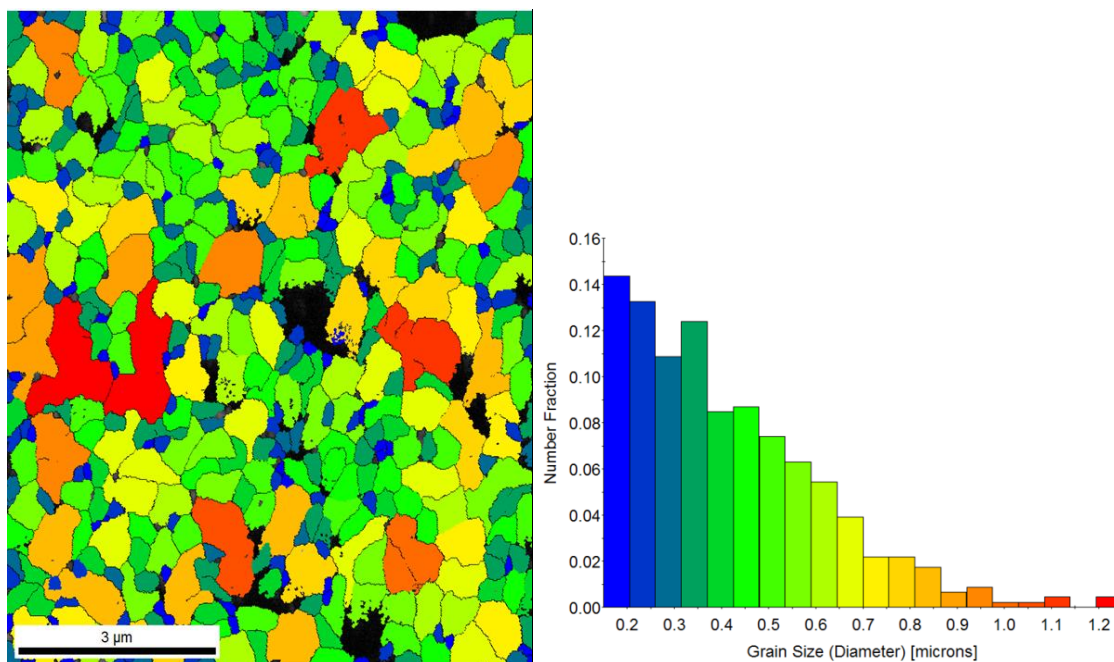


Figura 64 – Mapa representativo da distribuição do tamanho de grãos (esquerda) e distribuição estatística do tamanho de grãos (direita).

6.2.2 – Resultados das análises de EBSD efetuadas na seção de corte do filme de ZnO:Al

A Figura 65 mostra o mapa IQ da seção de corte do filme de ZnO:Al obtido por EBSD, numa área de $12\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ com um passo de 20 nm. Para a análise foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV e uma distância de trabalho de 15 mm. O filme apresenta uma morfologia representada por colunas verticais. Assim como nas análises anteriores, os contornos de grãos aparecem cercados por uma linha escura realçando as fronteiras de entre os grãos (devido ao fraco padrão de difração entre dois cristais). Esta imagem mostra um gradiente de tamanhos de grãos a partir da interface entre o filme e o substrato de vidro até a superfície do filme. Isso implica um crescimento não regular das cristalites através do filme. Ou seja, alguns grãos crescem progressivamente até à superfície enquanto que outros ficam confinados na espessura do filme, sem atingi-la. Como o filme apresenta uma estrutura colunar, é espectável que as colunas junto à interface filme/substrato sejam mais estreitas e pouco visíveis. Junto desta interface uma camada amorfa foi formada não permitindo a produção dos padrões de difração e, conseqüentemente apresenta um parâmetro IQ muito baixo (zonas pretas na parte inferior do mapa). Geralmente, os filmes de ZnO depositados por PVD em substratos de vidro

amorfo, apresentam uma camada amorfa inicial com cerca de 5 nm de espessura entre a interface (filme/substrato). A camada amorfa promove centros de nucleação e deste modo permite a formação da camada cristalina devido à redução da energia de formação [136].

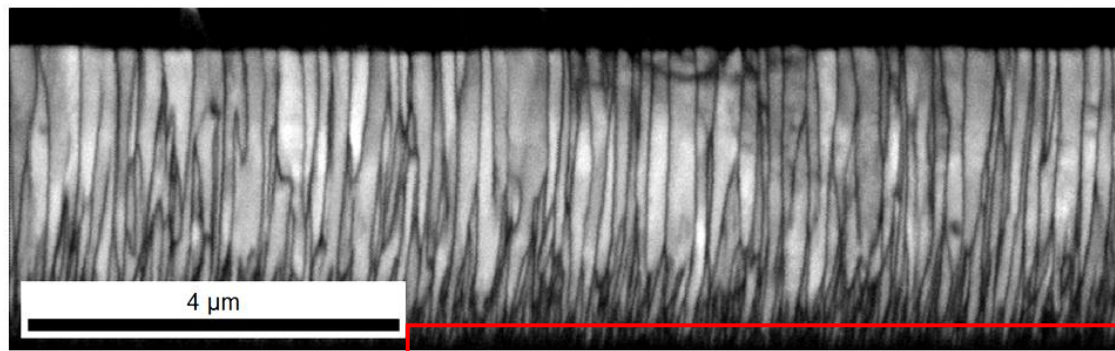


Figura 65 – Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas pretas), grãos individuais (escala de cinzas) que crescem segundo uma estrutura colunar e uma fina camada sem padrão de difração junto da interface entre o filme e o substrato (retângulo vermelho).

A Figura 66 mostra o mapa IPF codificado de acordo com a direção normal da superfície da seção de corte (transversal), o que significa, de acordo com a direção lateral no plano do filme. São observados grãos codificados por cores azuis e verdes correspondentes às direções prismáticas $[10\bar{1}0]$ e $[2\bar{1}\bar{1}0]$, respetivamente. Além disso, também é possível observar uma certa tendência de grãos azuis estarem rodeados por grãos verdes e vice e versa.

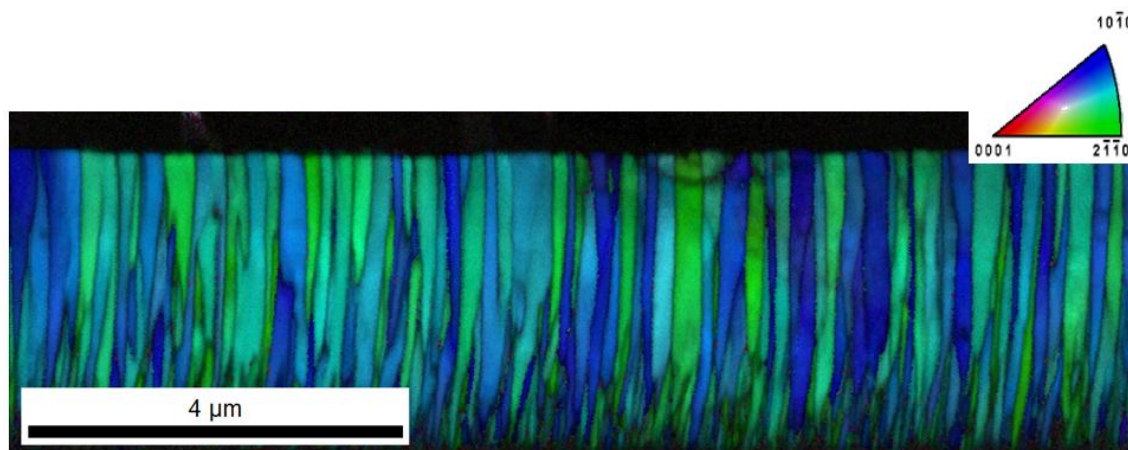


Figura 66 – Mapa IPF sobreposto ao mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas pretas) e a textura cristalográfica de acordo com a direção normal da amostra correspondendo esta à direção lateral da superfície do filme.

Nesta primeira abordagem sobre a caracterização da microestrutura e da cristalografia do filme de ZnO:Al pela técnica de EBSD, verificou-se que para que a análise seja bem sucedida, é necessário uma preparação prévia da superfície da amostra, especialmente para diminuir os efeitos de carga elétrica e tentar suprimir possíveis deformações plásticas e pequenas camadas de tensões residuais. Deste modo, foi possível assegurar uma qualidade do padrão de difração suficientemente boa para investigar a orientação cristalográfica local com elevada ampliação e efetuar análises com passos muito pequenos (20 nm).

6.2.3 - EBSD: Resultados das análises com base na influência dos parâmetros de deposição

Neste subcapítulo, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das propriedades microestruturais e cristalográficas dos filmes de ZnO:Al, com base em diferentes parâmetros de deposição. Incluem-se nestes parâmetros: diferentes tempos de deposição (comparação dos resultados com três tempos) e diferentes temperaturas de deposição (comparação dos resultados com duas temperaturas). Estas análises por EBSD procederam-se num microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo da marca e modelo FEI NanoSEM Nova 200, respetivamente. Este trabalho foi realizado no laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho. Para a aquisição dos mapas de difração, recorreu-se à utilização do programa computacional OIM. Na Tabela 7 estão identificados os filmes analisados por difração de elétrons retrodifundidos.

Tabela 7 - Identificação dos filmes analisados por difração de elétrons retrodifundidos (EBSD).

Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Temperatura de deposição (°C)	Análise EBSD na superfície	Análise EBSD na seção de corte
30	15	75	250 °C	☑	-
19	45	75	250 °C	☑	-
22	60	75	250 °C	☑	-
6	60	50	250 °C	☑	-
12C	60	50	T. ambiente	☑	-

6.2.3.1 – Influência do tempo de deposição

Esta caracterização foi realizada em filmes de ZnO:Al depositados por PVD à temperatura de 250 °C com tempos de deposição de 15, 45 e 60 minutos (amostras 30, 19 e 22 da Tabela 7, respectivamente). A Figura 67 mostra as imagens dos filmes de ZnO:Al de onde as espessuras foram estimadas pela análise da seção de corte transversal visualizada por MEV, correspondendo a espessuras de 962 nm, 1950 nm e 2410 nm, (15, 45 e 60 minutos, respectivamente).

Estão apresentados na tabela seguinte os valores dos parâmetros utilizados nas análises por EBSD.

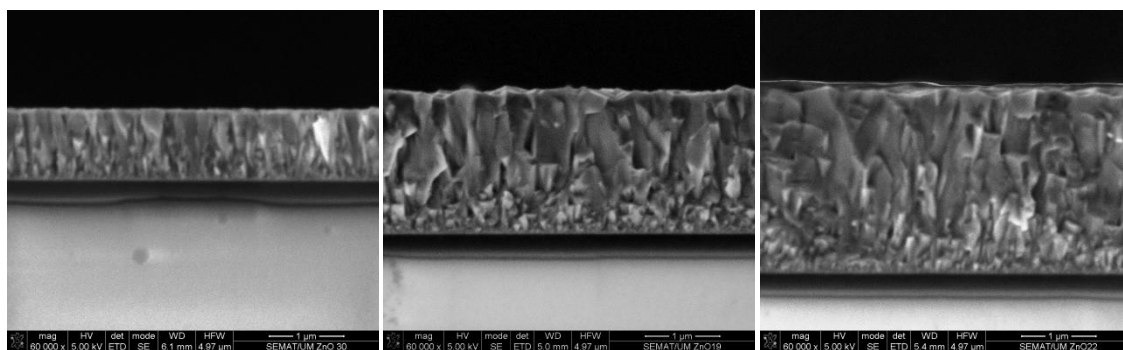


Figura 67 - Imagem da seção de corte dos filmes de ZnO:Al (amostras 30, 19 e 22 da Tabela 7, respectivamente).

Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas análises por EBSD para o estudo da influência do tempo de deposição.

Parâmetros MEV		Parâmetros EBSD	
Distância de trabalho = 10 mm		Tamanho do mapa = 4 µm x 9 µm	
Detetor/Modo = ETD/SE		Passo = 20 nm	
Tensão de aceleração = 15 kV		Preset C (4x4) = 7,9 fps	
Corrente do feixe = 1,4 nA			
Focagem dinâmica = 70°			
tempo de digitalização = 3 µs			

A Figura 68 mostra os mapas IQ evidenciando a morfologia dos filmes. Os grãos estão identificados em escala cinzenta e o seu limite de fronteira está identificado pelas linhas mais

escuras. Os pontos a preto poderão ser grãos com tamanho inferior a 50 nm que o sistema não consegue indexar. Numa primeira abordagem, é possível verificar qualitativamente que o tamanho de grão aumenta com o aumento do tempo de deposição.

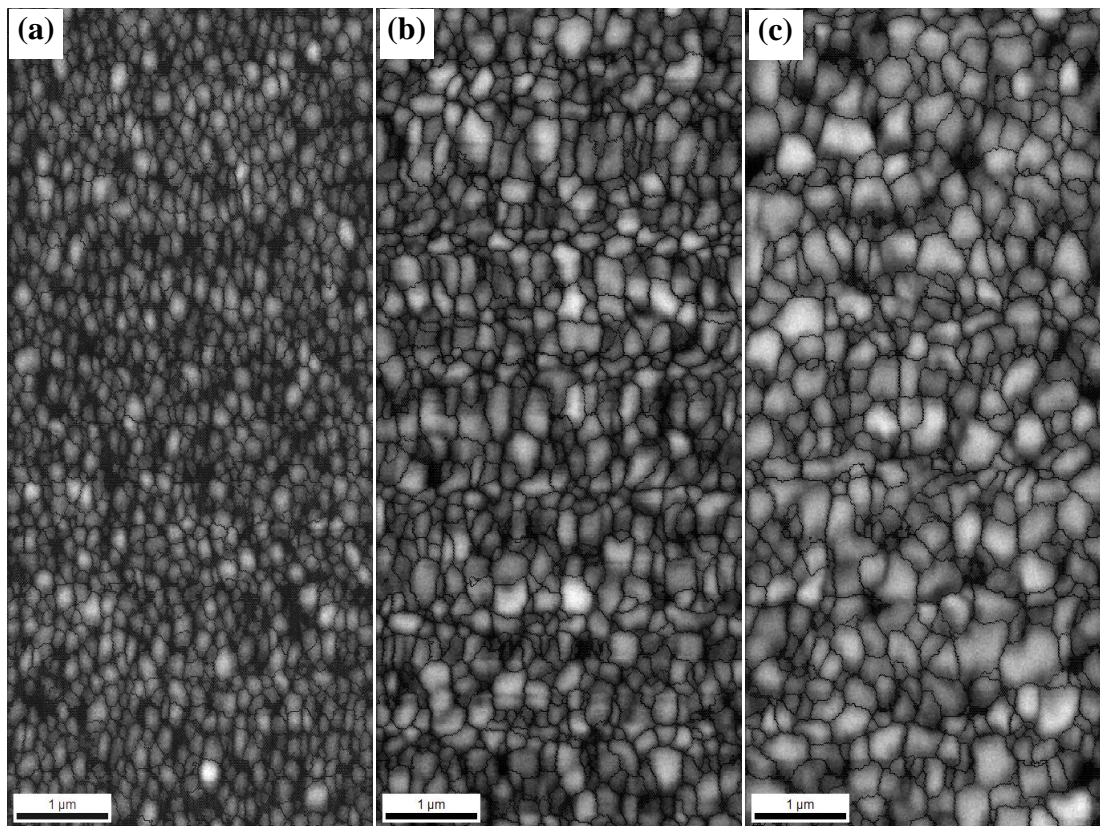


Figura 68 - Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), defeitos na estrutura ou grão de tamanho inferior a 50 nm (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas) de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos.

A Figura 69 mostra os mapas IPF dos filmes indicando a orientação cristalográfica preferencial dos grãos codificadas por um eixo de cores respeitante aos eixos da IPF. Podemos verificar que os filmes, independentemente do tempo de deposição, apresentam elevada textura no plano basal o que significa que a orientação cristalográfica preferencial ocorre segundo a direção [0001], evidenciada pelos tons de vermelho que se vêem nos mapas. No entanto, podemos verificar a existência de um pequeno número de grãos que apresentam outras direções que não a do plano basal, indicando que estes grãos, aquando do seu crescimento, podem ter ficado retidos pelo bloqueio contínuo do crescimento dos grãos dominantes e pelo desenvolvimento contínuo de sítios de nucleação. Os pontos mais escuros correspondem a grãos

mais pequenos ou a deformações na estrutura que não foram indexadas, como mencionado anteriormente.

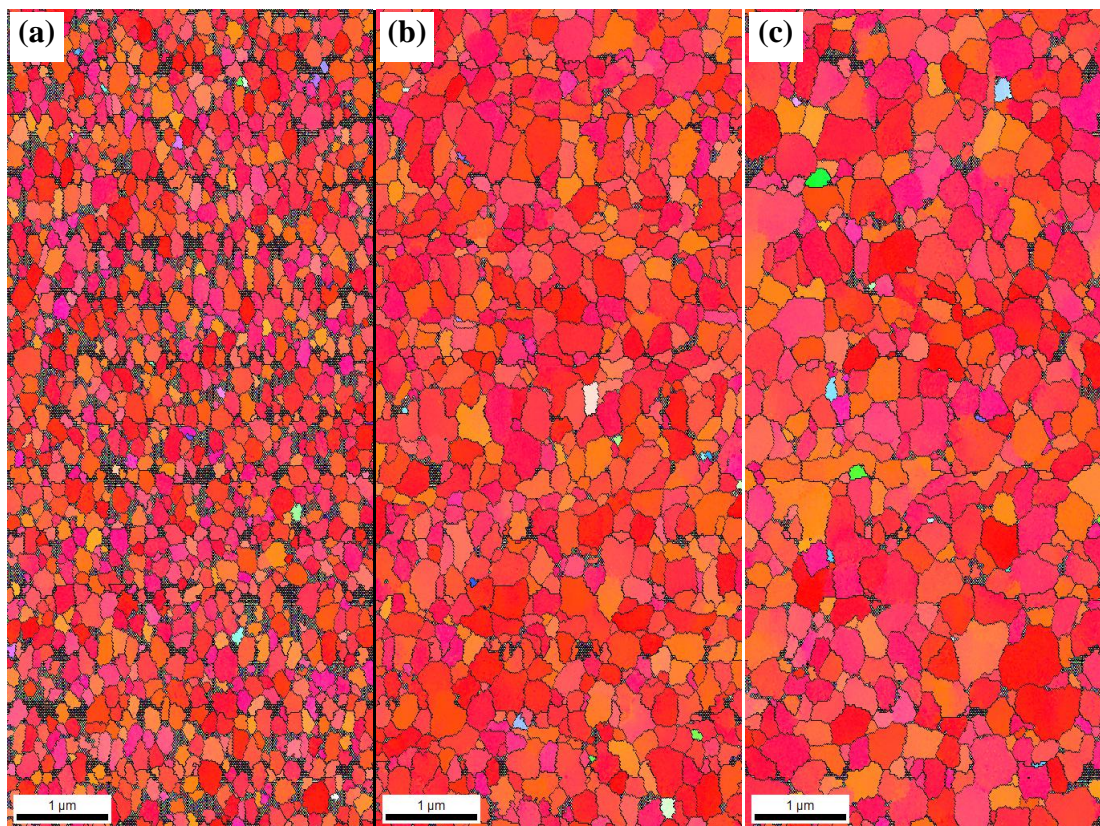


Figura 69- Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] relativamente à direção normal à superfície de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos.

A Figura 70 mostra os mapas da distribuição Gaussiana do tamanho de grão e respectivos gráficos da distribuição estatística do tamanho de grão. Verificou-se que existe um aumento do tamanho do grão relativamente ao incremento do tempo de deposição. Os valores médios de tamanho de grão determinados nestas análises foram de 109 nm, 146 nm e 161 nm, para tempos de deposição de 15, 45 e 60 minutos, respetivamente.

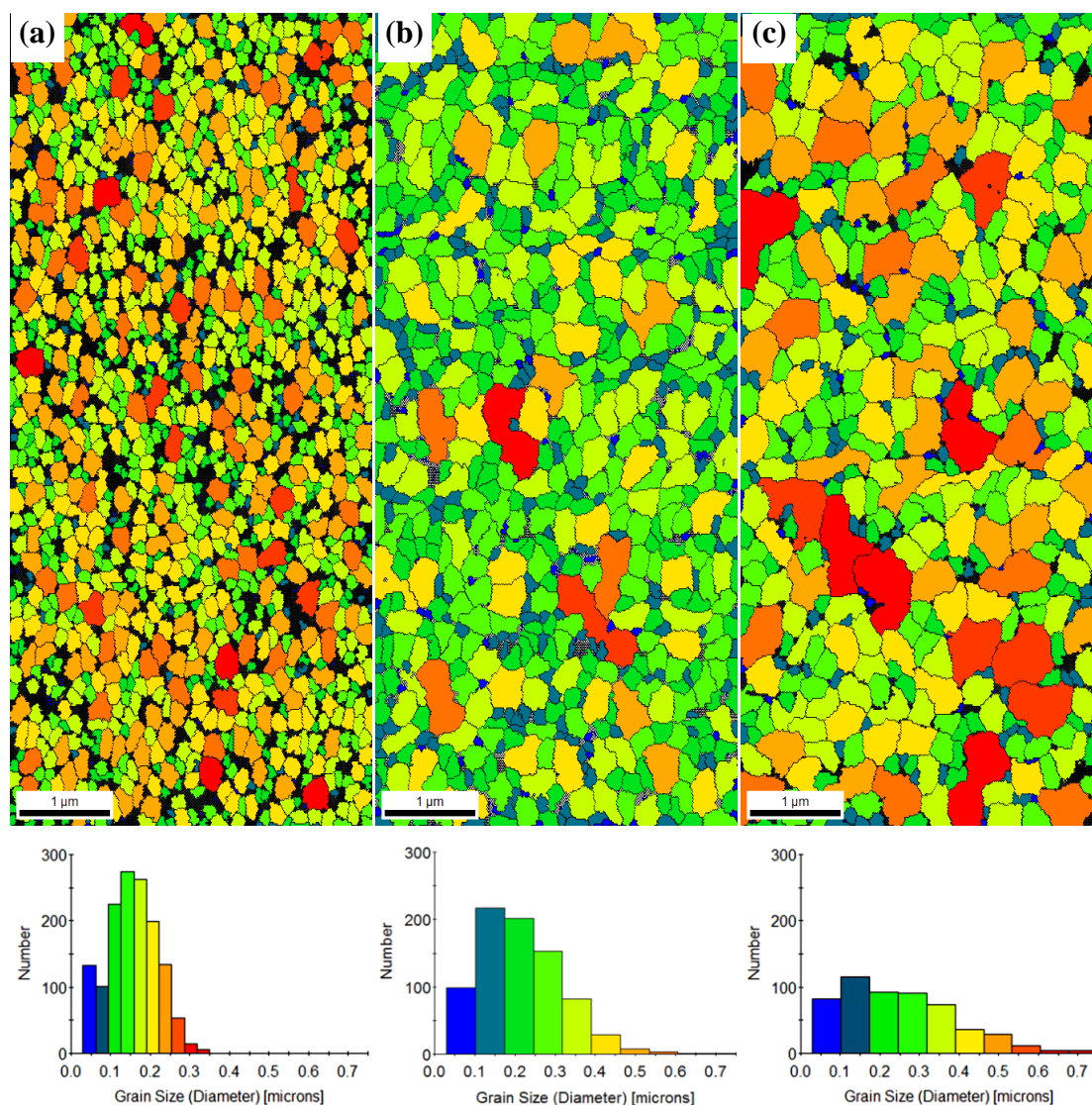


Figura 70 – Mapas de tamanho de grão (em μm) da superfície de filmes de ZnO:Al depositados durante: (a) 15; (b) 45; (c) 60 minutos e respectivos gráficos com a distribuição estatística do tamanho de grão relativamente a cada mapa obtido: (d) 15 min; (e) 45 min; (f) 60 min.

6.2.3.2 – Influência da temperatura de deposição

Esta investigação decorreu no sentido de comparar diferenças microestruturais e cristalográficas de filmes de ZnO:Al depositados por PVD a uma temperatura de 250 °C e à temperatura ambiente (amostras 12C e 6 da Tabela 7, respetivamente). Ambos os filmes tiveram um tempo de deposição de 60 minutos e uma aplicação do potencial bias de 50 V. Estão apresentados na Tabela 9 os valores dos parâmetros utilizados nas análises por EBSD.

Tabela 9 - Parâmetros utilizados nas análises por EBSD para o estudo da influência da temperatura de deposição.

Parâmetros MEV	Parâmetros EBSD
Distância de trabalho = 10 mm	Tamanho do mapa = 4 μm x 9 μm
Detetor/Modo = ETD/SE	Passo = 15 nm
Tensão de aceleração = 15 kV	Preset C (4x4) = 7,9 fps
Corrente do feixe = 1,4 nA	
Focagem dinâmica = 68°	
velocidade de digitalização = 3 μs	

Através dos mapas IQ dos filmes (Figura 71) é possível verificar que o filme depositado a uma temperatura de 250 °C (esquerda) apresenta uma microestrutura que revela uma morfologia mais uniforme e homogênea comparativamente com o filme depositado à temperatura ambiente (direita). O filme depositado à temperatura ambiente apresenta zonas escuras evidenciando que nestas zonas não foi possível obter e indexar o padrão de difração.

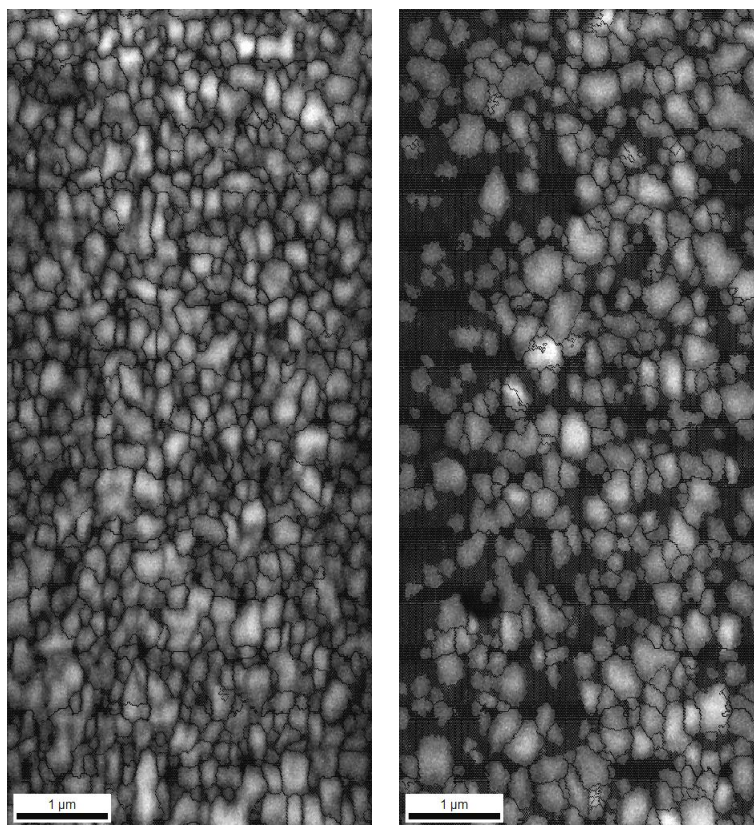


Figura 71 - Mapa IQ evidenciando as fronteiras de grãos (linhas escuras), defeitos na estrutura ou grãos de tamanho inferior a 50 nm (manchas escuras) e o grão individual (escala de cinzas) de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (esquerda) e à temperatura ambiente (direita).

Os mapas de orientação de grãos (IPF) da Figura 72 mostram a variação da microestrutura dos filmes de ZnO:Al em função da temperatura de deposição. O filme depositado com uma temperatura de 250 °C (esquerda) apresenta elevada textura, evidenciada pela orientação preferencial dos grãos segundo a direção [0001] (referenciados pela cor vermelha). Em contrapartida, os grãos presentes no filme depositado à temperatura ambiente (direita) apresentam orientações aleatórias, evidenciadas pela variedade de cores que definem cada grão. Durante a síntese de filmes por PVD, a evolução da sua microestrutura depende de aspectos termodinâmicos e de considerações sobre a energia de superfície. Em relação aos aspectos termodinâmicos, quando a temperatura dos núcleos é satisfatoriamente elevada há a ocorrência da difusão atômica e um rearranjo tal que os núcleos se desenvolvem de modo a minimizar a área de superfície [74]. A etapa seguinte consiste na fusão das ilhas pelo fenómeno de coalescência. A coalescência contínua promove o surgimento de estruturas maiores com formação de canais. Estes canais vão sendo contraídos por outros canais que vão sendo formados sobre a superfície exposta do substrato à medida que o processo de deposição avança; dá-se então a formação de um filme contínuo [78].

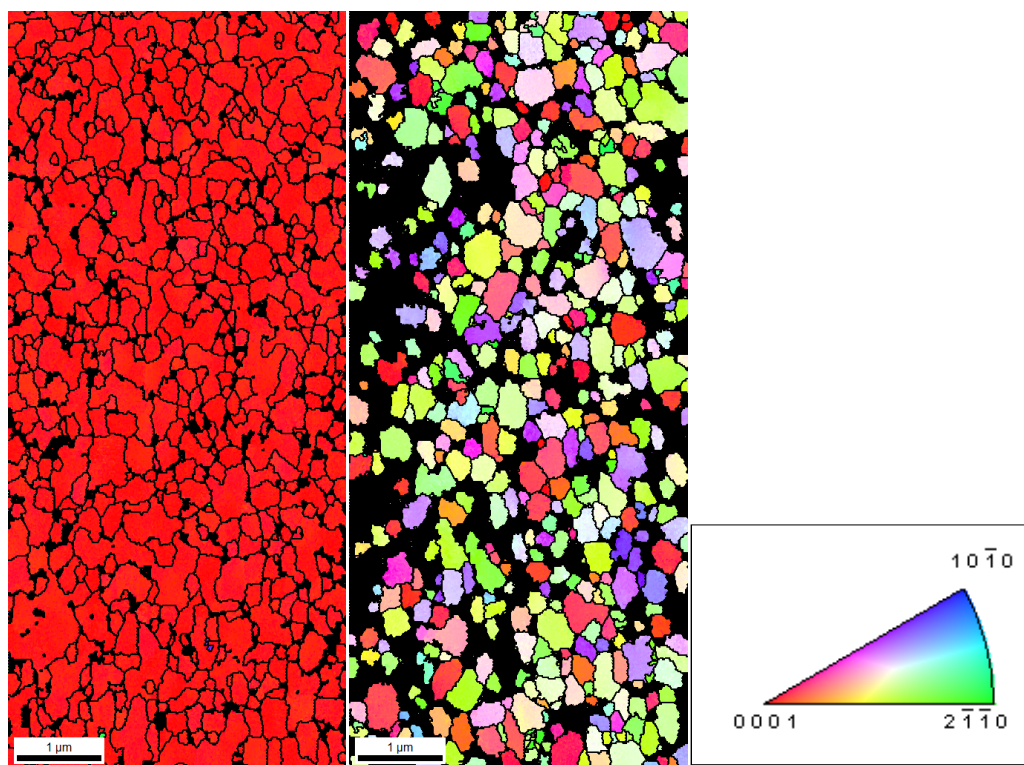


Figura 72 - Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial de grãos na superfície de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (esquerda) e a temperatura ambiente (direita).

Além dos aspetos termodinâmicos, a orientação preferencial dos filmes finos também é afetada pela energia livre de superfície em cada plano. Isso quer dizer que a orientação do grão no filme resulta do efeito da auto-ordenação causada pela minimização da energia livre da superfície [137]. No caso de filmes semicondutores, a energia livre de superfície depende fortemente da órbita hibridizada [138]. Como já foi mencionado anteriormente, o ZnO possui um arranjo eletrónico com coordenação tetraédrica formada pela hibridação da orbital sp^3 (com 4 orbitais híbridos ao redor do átomo central); os materiais com esta configuração tendem a orientar-se ao longo da direção [0001] (no caso da estrutura hexagonal), pois neste sentido, os planos (0001) são os que apresentam menor energia livre de superfície.

De modo a investigar a ordem de desorientação dos grãos policristalinos relativamente à superfície da amostra foi realizado um teste por DRX em modo assimétrico. O princípio básico reside em realizar difratogramas em modo α - 2θ . Isto é, mantendo o feixe monocromático de raios X fixo para um determinado ângulo de incidência (α) efetua-se um varrimento com o detetor em α - 2θ , de modo que abrange um determinado pico de difração relativo à família de planos (hkl) do grão cristalino em análise, que ocorre para $2\theta_b$. Deste modo, o vetor difração “q” tem um ângulo de desorientação $\psi = \alpha - \theta_b$, relativamente à superfície da amostra. Com esta geometria é possível estudar fenómenos de forma de fibra associados à textura cristalina de um determinado material ao representar-se graficamente a evolução da intensidade de um determinado pico de difração em função de ψ . O valor da desorientação dos planos cristalinos, pode ser calculada através da meia largura a meia altura da representação gráfica atrás mencionada e ilustrada na Figura 73. Quanto maior o valor desta desorientação, menor é a qualidade da textura em forma de fibra dos grãos cristalinos em análise.

Na Figura 73 estão apresentados os resultados dos testes de DRX em modo assimétrico onde são apresentadas as curvas que representam a evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direção [hkl] e a normal à superfície, dos filmes depositados à temperatura ambiente e à temperatura de 250 °C. Neste caso, considerou-se $\theta_b = 34,4^\circ$, correspondente à direção [0001].

No caso do filme depositado com uma temperatura de 250 °C, pode-se verificar que a desorientação dos grãos que crescem na direção [0001] tem um valor de aproximadamente $1,5^\circ$. No caso do filme que foi depositado à temperatura ambiente, não se verificou uma simetria

entre a intensidade dos picos para um mesmo valor de ψ negativo e positivo, sugerindo que o filme não apresenta textura.

A comparação direta entre os resultados obtidos, da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direção [hkl] e a normal à superfície, dos filmes depositados à temperatura ambiente e à temperatura de 250 °C sugere que a temperatura é responsável por um melhoramento na textura cristalina dos filmes.

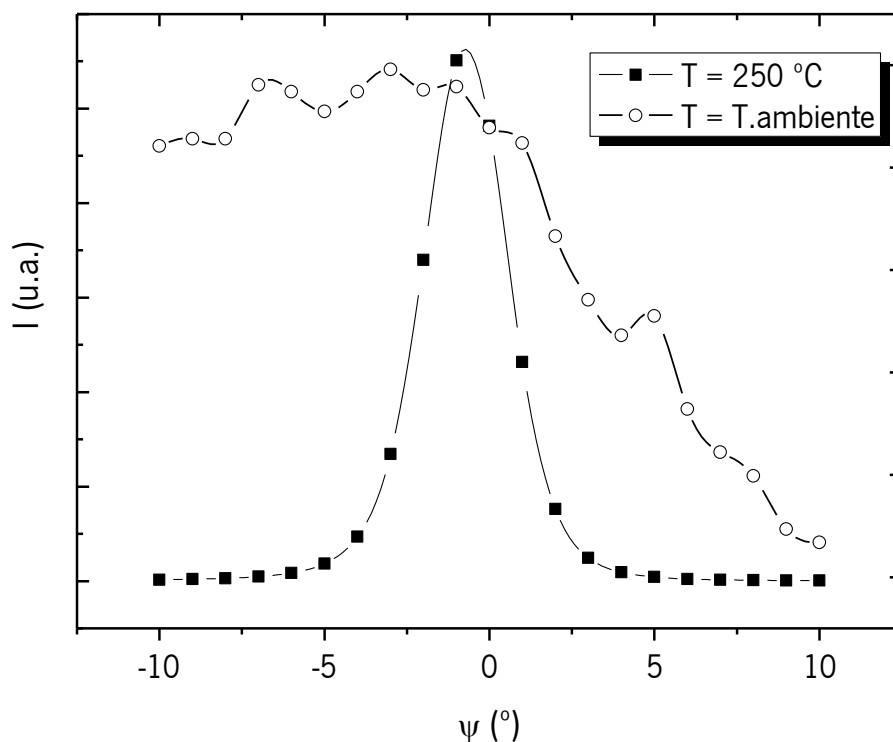


Figura 73 - Difração de raios X em modo de geometria assimétrica (varrimentos α -2 θ).

6.3 – Caracterização estrutural por difração de raios X

A análise da cristalinidade dos filmes de ZnO:Al foi realizada com recurso à técnica de difração de raios X. O principal objetivo deste estudo foi verificar mudanças microestruturais dos filmes de ZnO:Al face à influência dos parâmetros de deposição. As análises foram realizadas na superfície dos filmes.

6.3.1 – Análise por difração de raios X aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises da caracterização microestrutural por difração de raios X (DRX) dos filmes que foram depositados à temperatura ambiente. Este estudo decorreu com a finalidade de verificar a ocorrência de mudanças na estrutura dos filmes face à alteração de alguns parâmetros de deposição (diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações da polarização negativa – bias – ao substrato). Na Tabela 10 estão identificados os filmes analisados através de difração de raios X.

Tabela 10 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram analisados por DRX.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara			
Amostras N^o	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	DRX
28A	15	0	<input checked="" type="checkbox"/>
28B	15	25	<input checked="" type="checkbox"/>
28C	15	50	<input checked="" type="checkbox"/>
26A	15	75	<input checked="" type="checkbox"/>
27A	15	100	<input checked="" type="checkbox"/>
25A	30	0	<input checked="" type="checkbox"/>
25B	30	25	<input checked="" type="checkbox"/>
25C	30	50	<input checked="" type="checkbox"/>
26B	30	75	<input checked="" type="checkbox"/>
27B	30	100	<input checked="" type="checkbox"/>
14A	45	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14B	45	25	<input checked="" type="checkbox"/>
14C	45	50	<input checked="" type="checkbox"/>
15A	45	75	<input checked="" type="checkbox"/>
15B	45	100	<input checked="" type="checkbox"/>
12A	60	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12B	60	25	<input checked="" type="checkbox"/>
12C	60	50	<input checked="" type="checkbox"/>
26C	60	75	<input checked="" type="checkbox"/>
27C	60	100	<input checked="" type="checkbox"/>

A Figura 74 mostra os difratogramas obtidos nas análises por DRX dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 25, 50, 75 e 100 V (amostras 28A, 28B, 28C, 26A e 27A da Tabela 10, respetivamente).

Na Tabela 11 estão apresentados os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração evidentes nestas análises.

Embora se tenha verificado um ajuste da posição dos picos, analogamente à estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070), verificou-se que há um pequeno deslocamento da posição dos picos de difração para valores 2θ inferiores, sugerindo que os filmes possam estar sob tensões de compressão. Quando se tem uma tensão em compressão biaxial as distâncias interplanares são deformadas em tração relativamente ao seu valor livre de tensões [83]. Com base na comparação da aplicação do potencial negativo bias ao substrato, verificou-se que o filme com uma aplicação de um potencial de 25 V apresentou maior cristalinidade e, consequentemente, maior textura do que os restantes filmes (com diferentes aplicações do bias ao substrato). Tal conclusão é justificada pelo aumento da intensidade relativa do pico de difração referente ao plano (002) do referido filme. Como mencionado anteriormente nos resultados das análises por EBSD, os grãos tendem a orientarem-se ao longo da direção [0001] (no caso da estrutura hexagonal), pois neste sentido, os planos (0001) (Miller-Bravais) ou (002) (Miller) são os que apresentam menor energia livre de superfície.

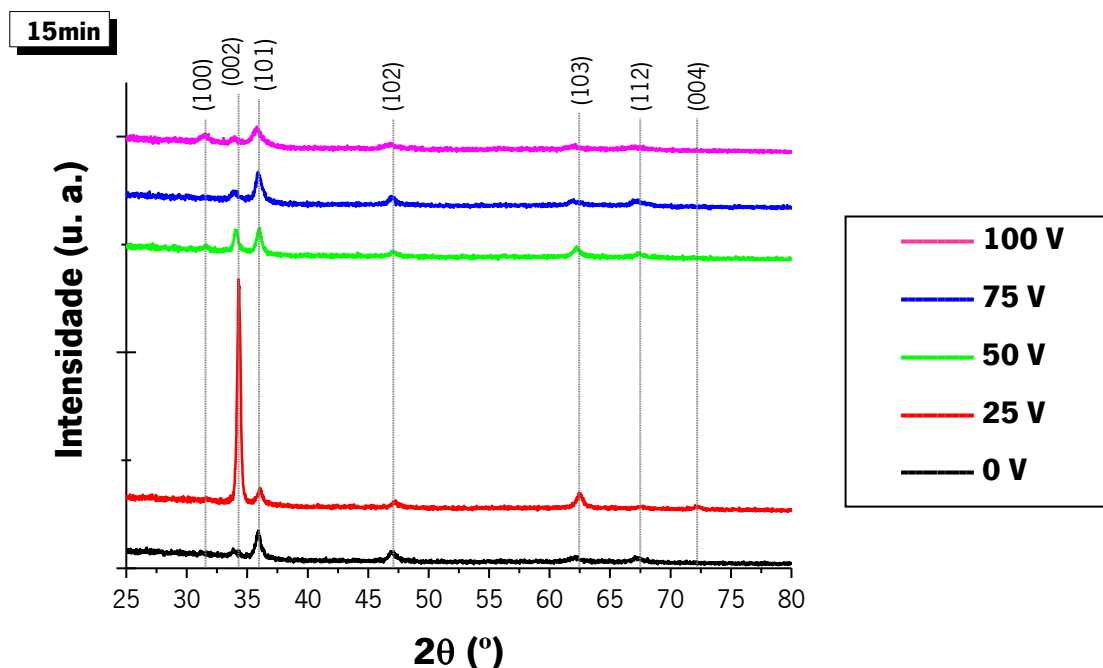


Figura 74 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 11 - Planos e posições em 2 θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 15 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2 θ					ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 25 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(100)	-	-	31,46°	-	31,54°	31,78°
(002)	33,97°	34,29°	34,07°	33,92°	33,94°	34,43°
(101)	35,86°	36,07°	35,96°	35,90°	35,80°	36,27°
(102)	46,99°	47,21°	46,90°	47,02°	46,94°	47,56°
(103)	62,11°	62,42°	62,26°	61,98°	62,00°	62,88°
(112)	67,16°	-	67,50°	67,26°	-	67,97°
(004)	-	72,19°	-	-	-	72,60°

Na Figura 75 estão apresentados os difratogramas obtidos nas análises por DRX dos filmes de ZnO:Al depositados durante 30 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 25, 50, 75 e 100 V (amostras 25A, 25B, 25C, 26B e 27B da Tabela 10, respetivamente).

Neste estudo da difração por raios X aos filmes depositados durante 30 minutos, também se verificou a policristalinidade dos filmes, evidenciadas pela presença de vários picos de difração com posições relativas aos seguintes planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (004), concordantes com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070). Estão representados na Tabela 12 os planos e as posições em 2 θ relativos aos picos de difração evidentes nestas análises. Neste caso, também se verificou um pequeno deslocamento da posição dos picos à esquerda, comparativamente à posições apresentadas na carta ICDD indicando novamente que os filmes estão sob tensão de compressão. Tendo em conta a variação da aplicação do potencial negativo bias ao substrato, verificou-se que o filme com uma aplicação de um potencial de 50 V apresentou maior cristalinidade e, conseqüentemente maior textura do que os restantes filmes (com diferentes aplicações do bias ao substrato).

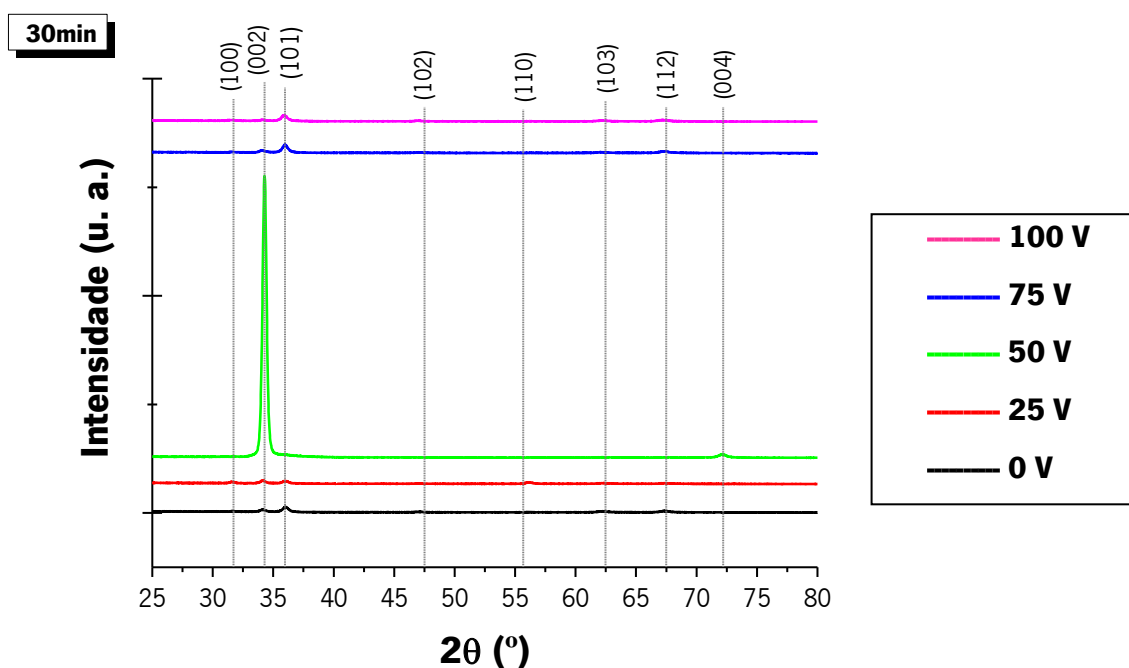


Figura 75 - Difratomogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 30 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato..

Tabela 12 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 30 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ					ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 25 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(100)	31,56°	31,52°	-	31,68°	31,62°	31,78°
(002)	34,06°	34,06°	34,26°	34,04°	34,12°	34,43°
(101)	36,04°	36,00°	-	35,96°	35,90°	36,27°
(102)	47,08°	-	-	-	47,10°	47,56°
(110)	-	56,12°	-	-	-	56,61°
(103)	62,20°	62,16°	-	62,32°	62,28°	62,88°
(112)	67,34°	67,34°	-	67,40°	67,18°	67,97°
(004)	-	-	72,22°	-	-	72,60°

Na Figura 76 encontram-se os difratogramas obtidos nas análises por DRX dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 25, 50, 75 e 100 V (amostras 14A, 14B, 14C, 15A e 15B da Tabela 10, respetivamente).

No estudo estrutural dos filmes depositados durante 45 minutos, estes, igualmente se demonstraram policristalinos, evidenciado pela presença de vários picos de difração com posições relativas aos seguintes planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (004), concordantes com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070). Estão representados na Tabela 13 os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração evidentes nestas análises. Neste caso, também se verificou um pequeno deslocamento da posição dos picos à esquerda, comparativamente às posições apresentadas na carta ICDD, revelando novamente tensões de compressão. Tendo em conta a variação da aplicação do potencial negativo bias ao substrato, verificou-se que os filmes com uma aplicação de um potencial de 25 e 50 V apresentaram maior cristalinidade e, consequentemente maior textura do que os restantes filmes (com diferentes aplicações do bias ao substrato).

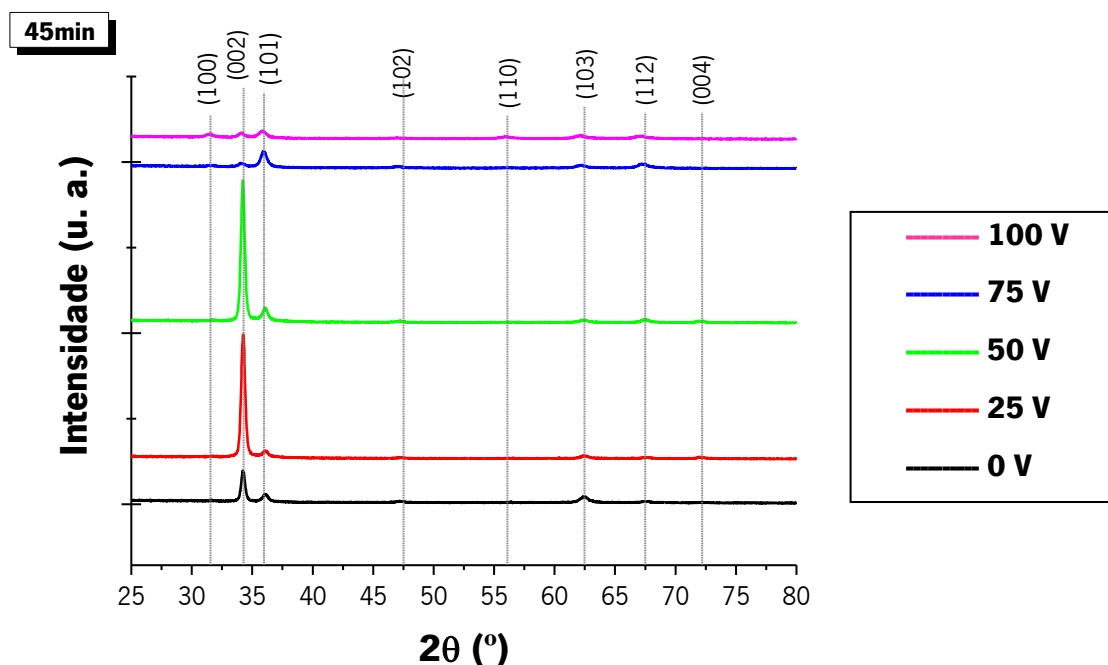


Figura 76 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 13 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 45 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ					ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 25 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(100)	-	-	31,64°	31,44°	31,46°	31,78°
(002)	34,20°	34,30°	34,20°	34,04°	34,20°	34,43°
(101)	36,04°	36,06°	36,04°	35,94°	35,84°	36,27°
(102)	47,20°	47,22°	47,28°	47,00°	-	47,56°
(110)	-	-	-	-	55,90°	56,61°
(103)	62,40°	62,58°	62,36°	62,30°	62,36°	62,88°
(112)	67,60°	67,32°	67,50°	67,16°	67,30°	67,97°
(004)	-	71,96°	71,96°	-	-	72,60°

Na Figura 77 estão apresentados os difratogramas obtidos nas análises por DRX dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 25, 50, 75 e 100 V (amostras 12A, 12B, 12C, 26C e 27C da Tabela 10, respetivamente).

Tal como exibido nos estudos da estrutura anteriores, os filmes depositados durante 60 minutos também apresentaram policristalinidade, evidenciada pela presença de vários picos de difração com posições relativas aos seguintes planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (004). Estão representados na Tabela 14 os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração evidentes nestas análises. Assim como verificado para o filme depositado durante 45 minutos, neste caso também se verificou que os filmes mais cristalinos foram os que tiveram uma aplicação de um potencial bias ao substrato com valores de 25 e 50 V.

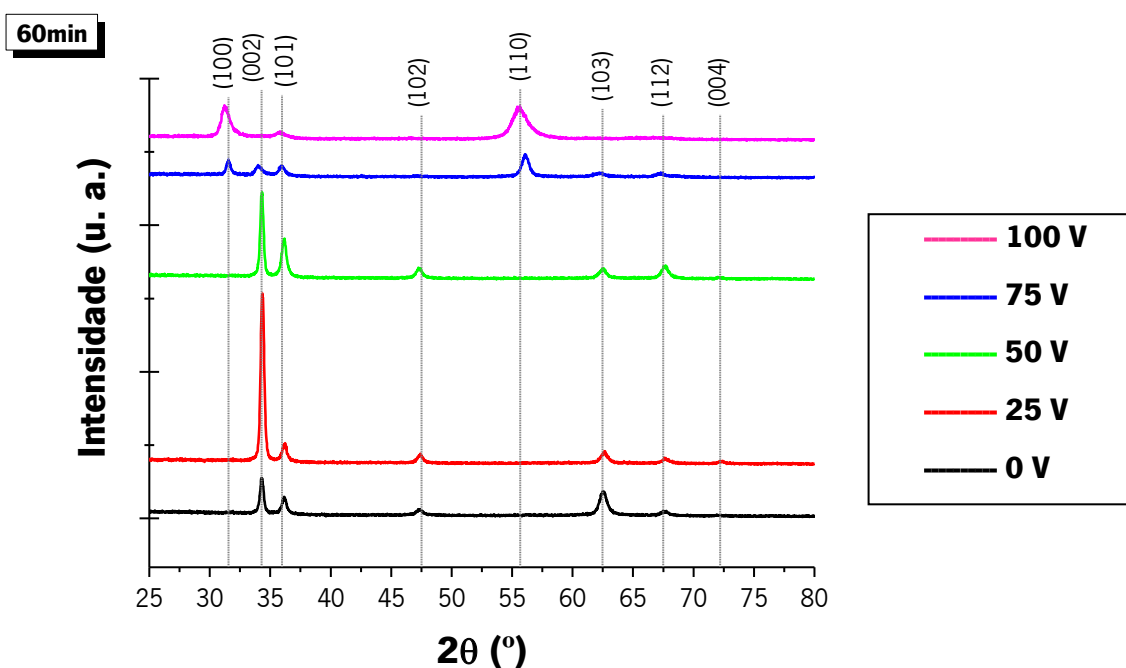


Figura 77 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 14 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ					ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 25 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(100)	-	-	-	31,54°	31,24°	31,78°
(002)	34,26°	34,34°	34,32°	34,00°	-	34,43°
(101)	36,16°	36,24°	36,18°	35,92°	35,80°	36,27°
(102)	47,24°	47,40°	47,26°	-	-	47,56°
(110)	-	-	-	56,06°	55,64°	56,61°
(103)	62,50°	62,68°	62,46°	62,20°	-	62,88°
(112)	67,64°	67,58°	67,68°	67,30°	-	67,97°
(004)	-	72,40°	72,00°	-	-	72,60°

Com base numa análise geral de todas as caracterizações estruturais realizadas nos filmes de ZnO:Al (depositados à temperatura ambiente) por difração de raios X verificou-se que

todos os filmes apresentam policristalinidade, evidenciada pelas diferentes posições dos picos de difração. Isto quer dizer que os filmes tiveram um crescimento não isotrópico, ou seja, não houve uma frente de crescimento comum a todos os grãos como seria característico de um monocristal. Tal fenómeno é expectável em filmes depositados à temperatura ambiente, uma vez que existe uma redução da energia dos adátomos no processo de crescimento dos filmes, levando a que estes permaneçam em posições que não distem mais do que algumas distâncias interatómicas do ponto de impacto [33]. Cada posição de cada pico de difração demonstrou-se concordante com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070). Não foram detetados picos de difração referentes ao Zn metálico ou ao Al (presente no alvo de deposição), podendo-se assumir que os átomos de Al substituem os átomos de Zn na rede da estrutura hexagonal ou há uma segregação do Al nas fronteiras de grão (zona não cristalina) [53,139]. Embora se tenha verificado que a posição relativa dos picos de difração seja coincidente com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO, em todos os casos verificou-se um pequeno deslocamento da posição dos picos à esquerda, comparativamente às posições apresentadas na carta ICDD. Estes desvios ocorrem quando os grãos estão sob tensão de compressão. Os iões de Al^{3+} presentes nos filmes ocupam posições substitucionais que ocasionam pequenas variações nas dimensões dos parâmetros de rede do ZnO, isto também faz com que haja alterações do espaçamento entre planos, o que implica a ocorrência de tensões superficiais nos filmes.

Baseando-se no estudo da influência dos parâmetros de deposição na estrutura dos filmes de ZnO:Al, também foi possível verificar que o grau de cristalinidade é maior nos filmes que receberam aplicação do bias ao substrato com valores de 25 e de 50 V, evidenciado pela preponderância do pico referente ao plano (002) dos referidos filmes, indicando a existência de orientação preferencial, sendo que esta se deve à menor energia livre de superfície. À medida que se aumenta o valor do potencial negativo (bias) ao substrato para 75 e 100 V, os filmes ficam cristalograficamente menos texturados, o que pode ser explicado pela presença de defeitos ocorridos na frente de crescimento dos mesmos, devido a esta polarização excessiva. Com o aumento da polarização podem ocorrer fenómenos de repulverização e neste caso, as partículas repulverizadas vão para a frente de crescimento do filme com menor energia e a sua difusão à superfície é afetada pelo fato de diferentes planos cristalográficos da superfície possuírem

diferentes energias livres; deste modo, tem-se que diferentes planos cristalográficos terão diferentes taxas de crescimento durante a condensação das partículas (adátomos).

Relativamente ao tempo de deposição, os filmes que foram depositados durante menos tempo (15 minutos) revelaram ser menos texturados e menos cristalinos, sendo esta análise evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos de difração. À medida que o tempo de deposição aumenta de 30 para 45 minutos, há um aumento da espessura dos filme e, consequentemente do tamanho dos grãos, conduzindo a uma diminuição das fronteiras de grão e de possíveis defeitos na estrutura, melhorando assim a cristalinidade dos filmes. Com um tempo de deposição excessivo (com uma duração de 60 minutos), pode ocorrer um aumento da tensão residual dos grãos ocasionando pontos de defeitos, diminuindo assim a cristalinidade, sendo estas características mais evidentes com o aumento do valor do bias aplicado ao substrato.

6.3.2 – Análise por difração de raios X aos filmes de ZnO:Al depositados a uma temperatura de 250 °C

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas análises da caracterização estrutural dos filmes que foram depositados à temperatura de 250 °C. Na Tabela 15 são identificados os filmes analisados através de difração de raios X.

Tabela 15 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C que foram analisados por DRX.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura = 250 °C			
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	DRX
32	15	0	<input checked="" type="checkbox"/>
29	15	50	<input checked="" type="checkbox"/>
30	15	75	<input checked="" type="checkbox"/>
31	15	100	<input checked="" type="checkbox"/>
33	45	0	<input checked="" type="checkbox"/>
39	45	50	<input checked="" type="checkbox"/>
19	45	75	<input checked="" type="checkbox"/>
38	60	0	<input checked="" type="checkbox"/>
6	60	50	<input checked="" type="checkbox"/>
22	60	75	<input checked="" type="checkbox"/>
9	60	100	<input checked="" type="checkbox"/>

Os resultados das análises estruturais por difração de raios X dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 50, 75 e 100 V (amostras 32, 29, 30 e 31 da Tabela 15, respectivamente) são apresentados na Figura 78.

Através do estudo estrutural dos filmes depositados durante 15 minutos, foi possível obter difratogramas que evidenciaram padrões de difração revelando a policristalinidade dos filmes de ZnO:Al. Estão representados na Tabela 16 os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração identificados por análises DRX nas diferentes amostras analisadas. A posição relativa dos picos de difração apresentados nestas análises enquadra-se com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070). Estes difratogramas também evidenciaram uma orientação preferencial (à exceção do filme depositado com uma aplicação do bias ao substrato com valor de 75 V) relativamente ao plano (002) o que significa que o filme cresceu numa direção perpendicular ao eixo c sobre a superfície do substrato. Deste estudo, o filme menos texturado foi o que recebeu aplicação de bias ao substrato com valor de 75 V. Esta análise é evidenciada pela presença de vários picos de difração, indicando que o filme teve um crescimento sem uma orientação preferencial.

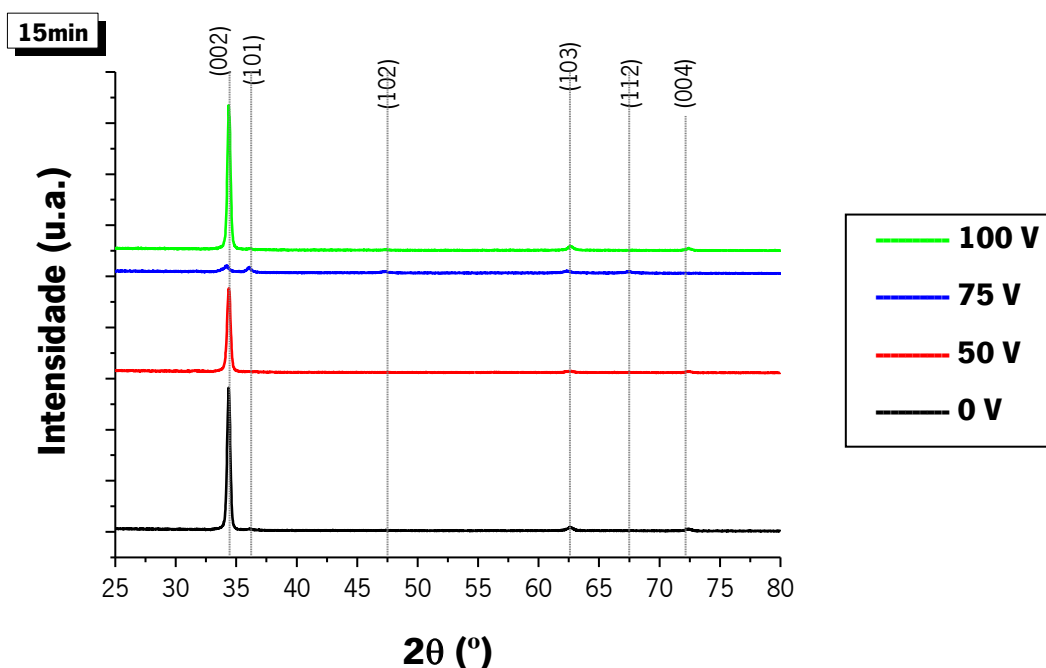


Figura 78 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 15 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 16 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 15 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ				ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(002)	34,38°	34,40°	34,22°	34,38°	34,43°
(101)	-	-	36,10°	-	36,27°
(102)	-	-	47,36°	-	47,56°
(103)	62,82°	62,72°	62,46°	62,58°	62,88°
(112)	-	-	67,32°	-	67,97°
(004)	72,36°	72,54°	-	72,42°	72,60°

Os resultados das análises estruturais por difração de raios X dos filmes de ZnO:Al depositados durante 45 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 50 e 75 V (amostras 33, 39 e 19 da Tabela 15, respetivamente) são apresentados na Figura 79.

Os filmes depositados durante 45 minutos apresentaram elevada cristalinidade e textura, demonstradas pela posição preferencial do pico de difração segundo o plano (002). Estas características são mais predominantes no filme que recebeu aplicação do bias ao substrato com valor de 50 V. Através destes estudos, também se verificou que os picos de difração são concordantes com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO (de acordo com a carta ICDD nr. 01-070-8070). Estão representados na Tabela 17 os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração obtidos por ensaios de DRX. Assim como na análise anterior (para filmes depositados durante 15 minutos), neste estudo também se verificou uma diminuição da cristalinidade no filme que recebeu aplicação de bias ao substrato com valor de 75 V. Neste caso, aparece mais um pico de difração segundo o plano (103) e uma diminuição iminente da intensidade relativa dos picos.

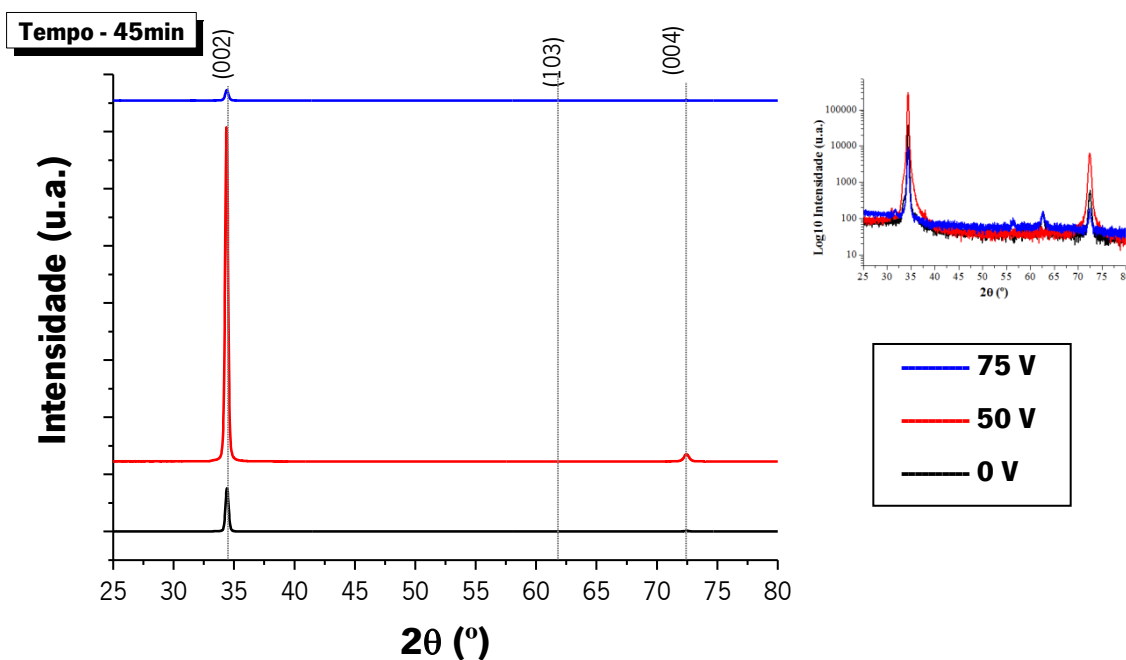


Figura 79 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 45 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 17 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 45 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ			ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 50 V	Bias 75 V	
(002)	34,42°	34,38°	34,40°	34,43°
(103)	62,56°	-	62,58°	62,88°
(004)	72,50°	72,44°	72,44°	72,60°

Os resultados das análises estruturais por difração de raios X dos filmes de ZnO:Al depositados durante 60 minutos e com variação da aplicação do bias ao substrato com valores de 0, 50, 75 e 100 V (amostras 38, 6, 22 e 9 da Tabela 15, respetivamente) são apresentados na Figura 80. Na Tabela 18 são apresentados os planos e as posições em 2θ relativos aos picos de difração evidentes nestas análises.

No caso dos filmes mais espessos (60 minutos de deposição), os difratogramas também demonstraram uma posição preferencial do pico de difração segundo o plano (002), verificando uma melhoria na cristalinidade e textura dos filmes, sendo estas características mais acentuadas nos filmes que receberam aplicação do bias ao substrato com valores de 50 e de 100 V. Assim como verificado nas outras análises anteriores, o filme que recebeu aplicação do bias ao substrato com valor de 75 V é o menos texturado, explicado pela presença de mais um pico de difração segundo o plano (103) e menos cristalino, evidenciado pela diminuição da intensidade relativa dos picos de difração.

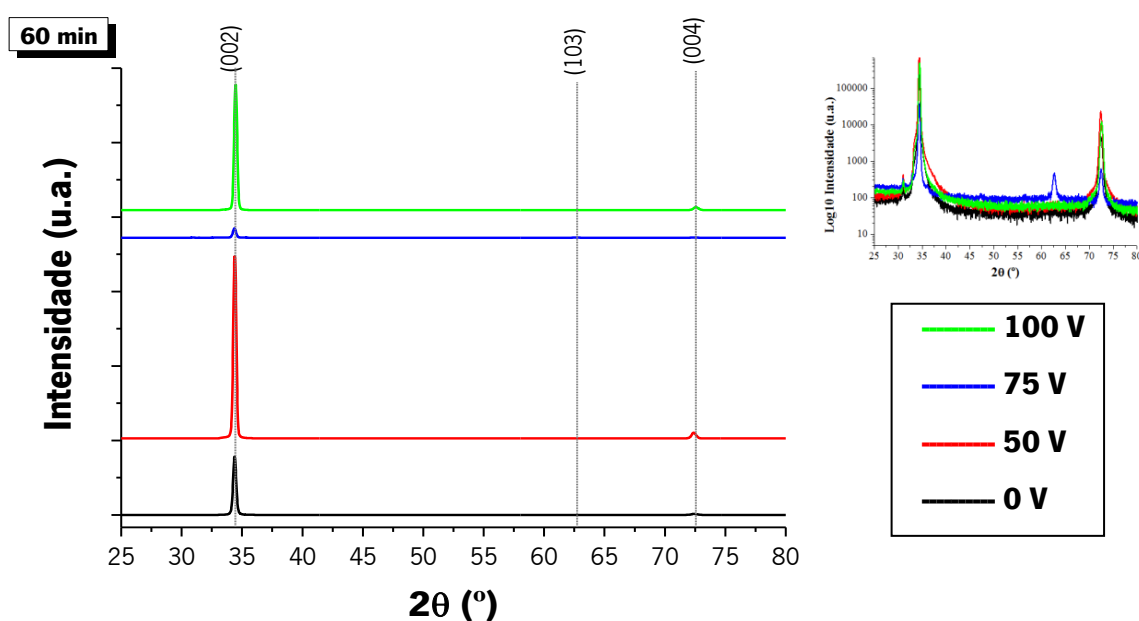


Figura 80 - Difratogramas representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C durante 60 minutos com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Tabela 18 - Planos e posições em 2θ dos picos de difração dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, durante 60 minutos, com diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

Planos	Posição 2θ				ICDD nr. 01-070- 8070
	Bias 0 V	Bias 50 V	Bias 75 V	Bias 100 V	
(002)	34,40°	34,38°	34,38°	34,44°	34,43°
(103)	-	-	62,56°	-	62,88°
(004)	72,52°	72,38°	72,46°	72,58°	72,60°

Com base numa análise geral de todas as caracterizações estruturais obtidas por difração de raios X nos filmes de ZnO:Al (depositados à temperatura de 250°C), verificou-se que a maior parte dos filmes apresentaram uma orientação preferencial relativamente ao plano (002) o que significa que os filmes tiveram um crescimento isotrópico. Está apresentado na Figura 81 um esquema representativo do crescimento isotrópico dos filmes, evidenciado pela orientação preferencial de crescimento segundo à perpendicular ao eixo c dos grãos, a partir da superfície do substrato.

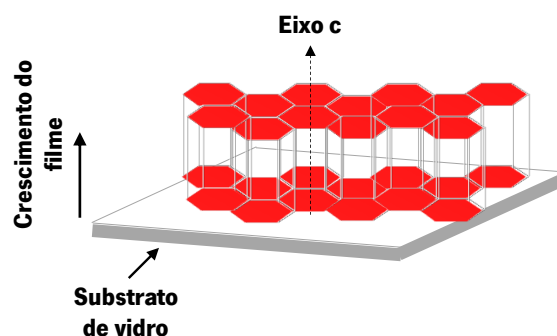


Figura 81 - Esquema representativo do crescimento dos filmes de ZnO:Al segundo o eixo c.

A orientação preferencial de crescimento dos filmes está fortemente relacionada com o efeito da temperatura. A temperatura aplicada ao substrato, durante a deposição dos filmes, influencia a mobilidade dos adátomos adsorvidos no substrato, o processo de adsorção e a direção das forças termodinâmicas que, por sua vez, afetarão a estabilidade da fase e o fenómeno de nucleação e crescimento do filme [40,78].

Com a finalidade de comparar a influência do tempo de deposição na cristalinidade dos filmes de ZnO:Al, são apresentados na Figura 82 os difratogramas com a mesma escala.

À medida que o tempo de deposição aumenta de 15 para 60 minutos, há um aumento da cristalinidade evidenciada pelo aumento da intensidade relativa segundo o plano (002), o que quer dizer que os filmes mais espessos são mais cristalinos. O aumento da espessura dos filmes e, consequentemente do tamanho dos grãos, conduz a uma diminuição das fronteiras de grão e de possíveis defeitos na estrutura, melhorando assim a cristalinidade dos mesmos.

Relativamente à comparação da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato, verificou-se que os filmes que receberam aplicação do bias ao substrato com valor de 50 V são mais cristalinos e mais texturados. Em contrapartida, os filmes que receberam aplicação do bias ao substrato com valor de 75 V são menos cristalinos e menos texturados. Este decréscimo da

textura e da cristalinidade verificada nestes filmes pode ser explicado pela degradação da sua superfície face ao bombardeamento excessivo.

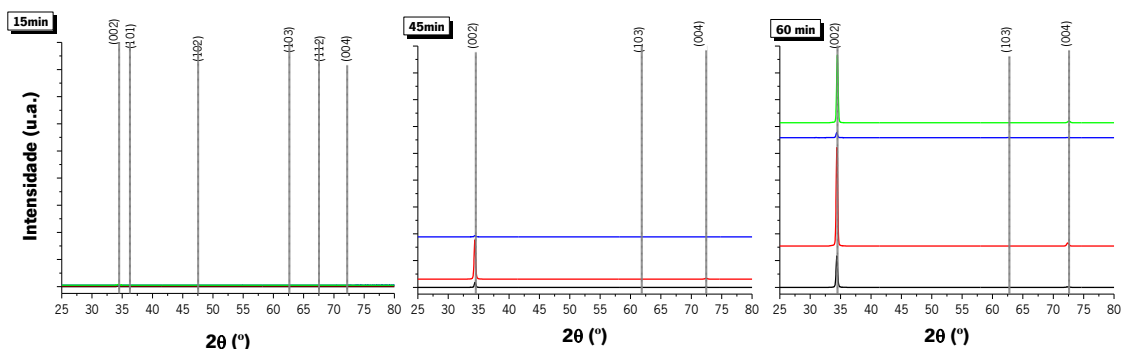


Figura 82 - Difractogramas dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações do potencial bias ao substrato.

6.4 – Caracterização ótica dos filmes de ZnO:Al

Nesta seção será abordada a caracterização ótica dos filmes. Como já foi mencionado anteriormente, uma das especificações revelantes para a aplicação de filmes em sistemas fotovoltaicos, é que estes sejam transparentes. Deste modo, procedeu-se a um estudo por espectroscopia ótica para a caracterização da transmitância na faixa do visível e da transmitância e refletância na zona do infravermelho próximo. Além da transmitância e refletância, através deste estudo também é possível determinar as constantes óticas dos filmes e a sua espessura.

6.4.1 – Análise por espectroscopia ótica aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente

Nesta seção serão apresentados os resultados da transmitância na zona UV-VIS dos filmes que foram depositados à temperatura ambiente. Este estudo decorreu com o intuito de verificar a mudança da transmitância dos filmes face à alteração de alguns parâmetros de deposição dos mesmos. Dentre destes parâmetros inserem-se diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações da polarização negativa (bias) ao substrato durante a deposição dos filmes sobre

substratos de vidro. Na Tabela 19 são identificados os filmes analisados através de espectroscopia ótica.

Tabela 19 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram analisados por espectroscopia ótica.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara				
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Transmitância UV/VIS	Transmitância e refletância UV/VIS e NIR
28A	15	0	☑	☑
28B	15	25	☑	☑
28C	15	50	☑	☑
26A	15	75	☑	-
27A	15	100	☑	-
25A	30	0	☑	-
25B	30	25	☑	-
25C	30	50	☑	-
26B	30	75	☑	-
27B	30	100	☑	-
14A	45	0	☑	☑
14B	45	25	☑	☑
14C	45	50	☑	☑
15A	45	75	☑	-
15B	45	100	☑	-
12A	60	0	☑	-
12B	60	25	☑	-
12C	60	50	☑	-
26C	60	75	☑	-
27C	60	100	☑	-

Na Figura 83 estão representados os espectros de transmitância correspondentes aos filmes depositados durante 15 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (amostras 28A, 28B, 28C, 26A e 27A da Tabela 19, respetivamente).

No que diz respeito à variação da aplicação do bias ao substrato, os filmes depositados durante 15 minutos não apresentam grandes variações nos valores da transmitância. A média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm corresponde aos valores de 80,9 % e 85,3 %, o que implica uma variação de 5,5 %. Neste caso, o valor de transmitância mais baixo foi verificado no filme que foi depositado com uma aplicação de bias ao substrato de 50 V e o valor mais elevado, com 75 V.

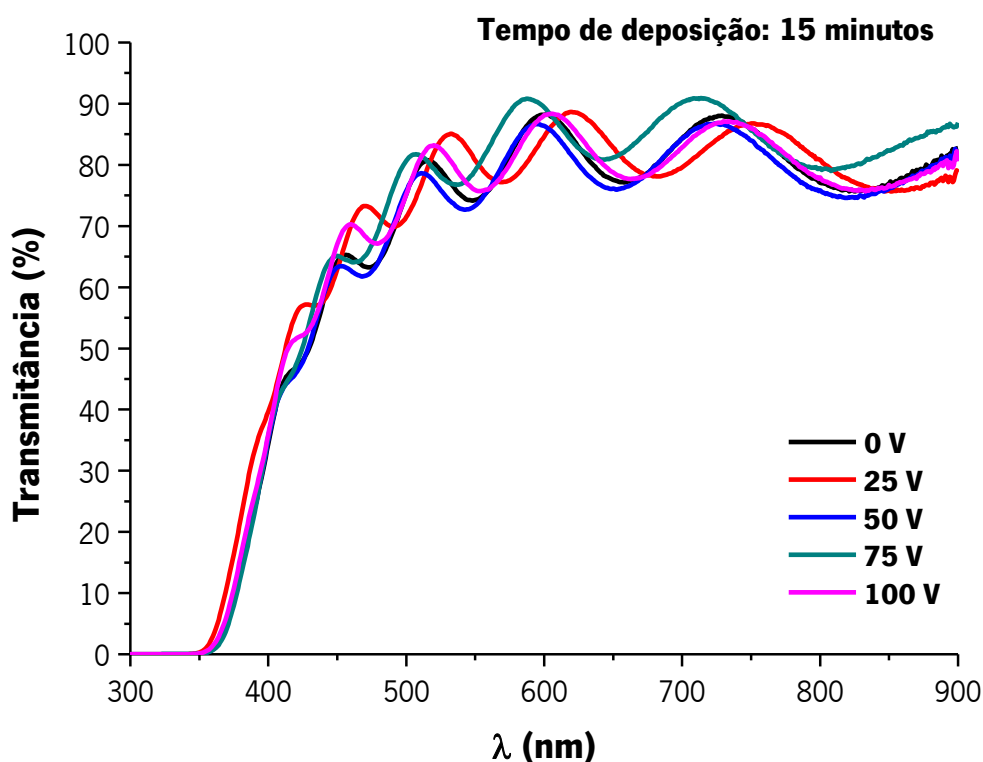


Figura 83 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos.

A Figura 84 evidencia os espectros de transmitância correspondentes aos filmes depositados durante 30 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (amostras 25A, 25B, 25C, 26B e 27B da Tabela 19, respetivamente).

Assim, como verificado no estudo dos filmes depositados durante 15 minutos, os filmes depositados durante 30 minutos também não apresentam grande variação nos valores da transmitância. A média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm corresponde aos valores de 80,2 % e 82,6 % o que implica uma variação de

2,9 %. Neste caso, o valor de transmitância mais baixo foi verificado no filme que foi depositado sem aplicação de bias ao substrato (0 V, ligado à terra) e o valor mais elevado com 25 V.

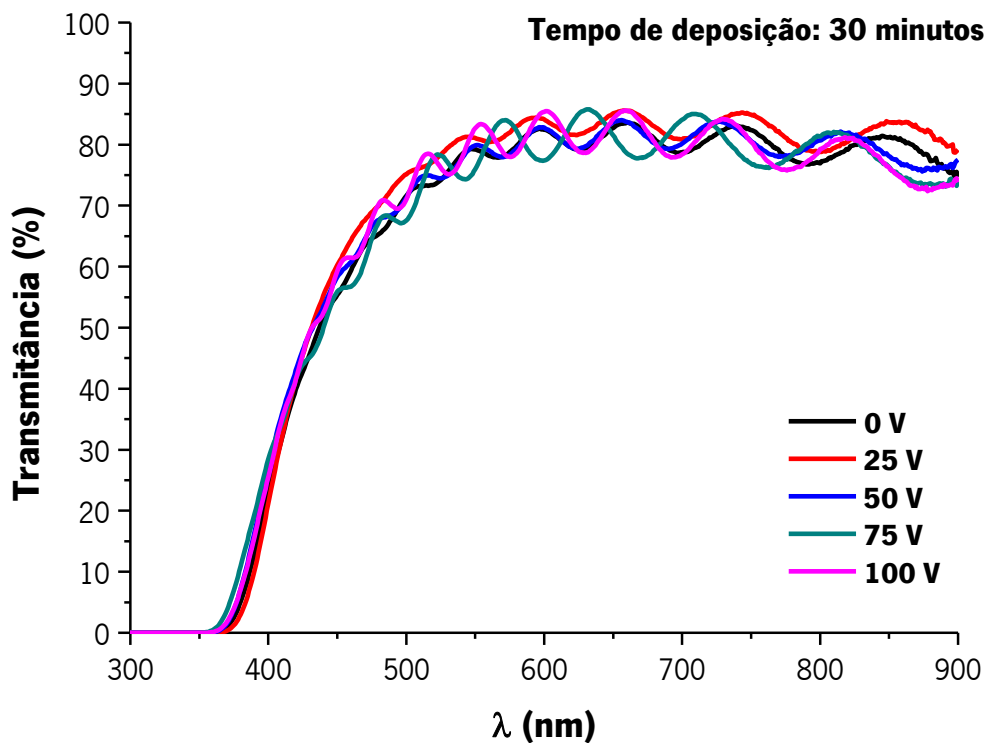


Figura 84 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 30 minutos.

Na Figura 85 estão evidenciados os espectros de transmitância correspondentes aos filmes depositados durante 45 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (amostras 14A, 14B, 14C, 15A e 15B da Tabela 19, respetivamente).

A variação da média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm para os filmes depositados durante 45 minutos, continua a ser baixa, com um valor de 6,7%. A transmitância neste estudo varia entre 76,7 % e 81,9 %, sendo o valor mais baixo detetado pelo filme depositado sem uma aplicação de bias ao substrato e o valor mais elevado com 100 V.

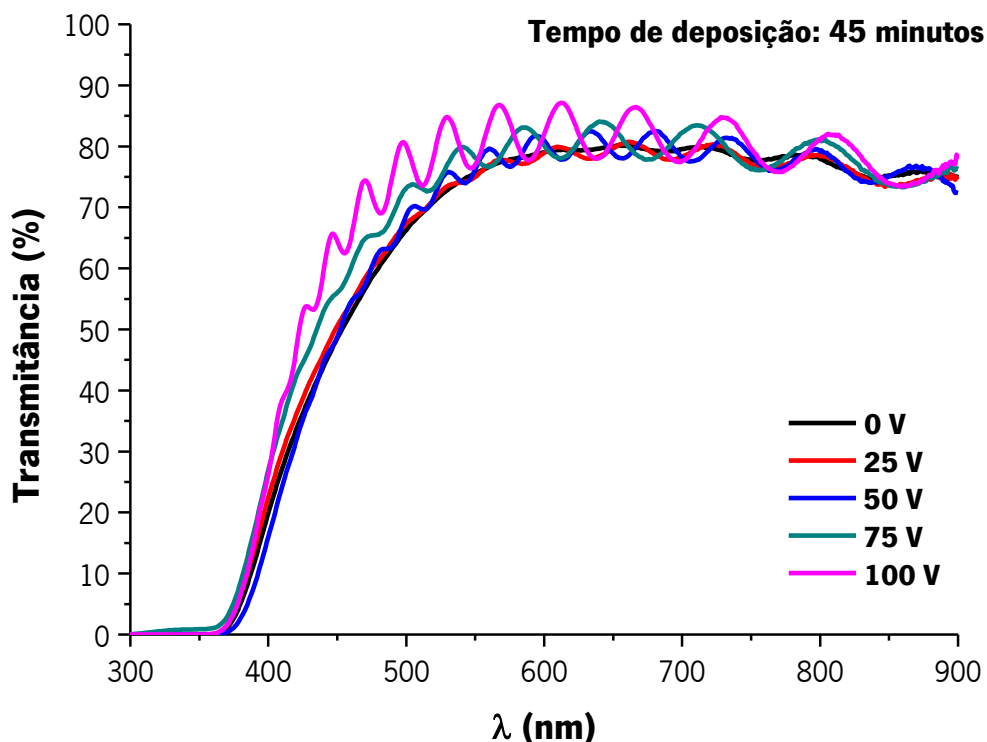


Figura 85 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos.

Na Figura 86 estão representados os espectros de transmitância correspondentes aos filmes depositados durante 60 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (amostras 12A, 12B, 12C, 26C e 27C da Tabela 19, respetivamente).

Neste caso, há uma maior variação (31,8 %) nos valores da transmitância obtidos. A média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm varia de 59,3 % e 78,1 % correspondendo aos filmes que foram depositados com a aplicação de um bias de 100 V e sem aplicação de bias (0 V), respetivamente. A queda abrupta do valor da transmitância para o filme que foi depositado durante 60 minutos e com uma aplicação de bias ao substrato de 100 V deveu-se a uma orientação preferencial dos grãos segundo os planos piramidal e prismático, como verificado nos resultados de DRX. O fator subjacente a esta diminuição na transmitância está relacionado com o bombardeamento iónico excessivo induzido pela polarização negativa de 100 V aplicada ao substrato durante a deposição do filme. Esta polarização excessiva provocou demasiados defeitos na frente de crescimento do filme fino, bem

como um fenómeno de repulverização, resultando numa degradação estrutural e ótica. Através destes estudos também foi possível verificar que a transparência dos filmes diminui à medida que o tempo de deposição dos filmes aumenta, devido a um aumento da sua espessura e, consequentemente, elevada absorção ótica, reflexão e dispersão na sua superfície [1].

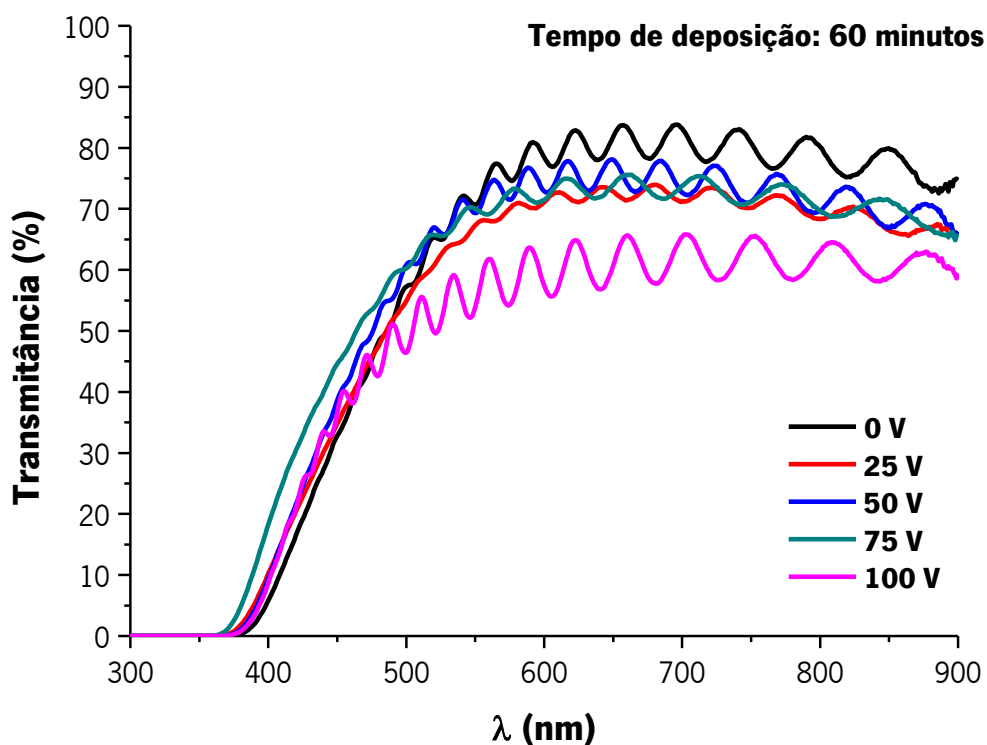


Figura 86 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente durante 60 minutos.

De modo a poder determinar as constantes óticas dos filmes, nomeadamente o índice de absorção e o coeficiente de extinção e a espessura do filme foi necessário realizar um estudo da transmitância e da refletância dos filmes na zona UV-visível e próxima ao infravermelho, o que corresponde a um espectro que compreende uma gama de 250 – 2500 nm de comprimento de onda. Estes estudos exigem que os filmes sejam homogêneos em termos de espessura de modo a que os máximos e os mínimos da transmitância ocorram para os mesmos comprimentos de onda em que se observa a refletância mínima e máxima. Posto isso, os filmes escolhidos para estes estudos foram os filmes depositados durante 15 minutos e 45 minutos e com aplicação de bias de 0 V, 25 V e 50 V, para cada um dos dois tempos de deposição. Os filmes que foram

depositados com maior tempo de deposição e com elevada aplicação de bias apresentam maior irregularidade superficial, bem como heterogeneidade em termos de espessura.

A Figura 87 (a), (b) e (c) apresenta os espectros de transmitância e de refletância experimental e simulado (simulação realizada segundo o modelo dielétrico através do programa computacional comercial SCOUT do filme depositado durante 15 minutos com aplicação do bias ao substrato de 0 V, 25 V e 50 V (amostras 28A, 28B e 28C da Tabela 19, respetivamente).

Através da Figura 87 podemos verificar que há um bom ajuste entre os espectros experimentais e simulados. Na região do visível dos espectros (com valores de comprimento de ondas mais baixos) o valor da transmitância diminui com o aumento da aplicação do bias. Com o aumento do bias, ocorre um ligeiro espessamento do filme o que induz uma menor transmitância. Novamente, a aplicação de uma polarização negativa excessiva resultou numa degradação ótica e estrutural dos filmes.

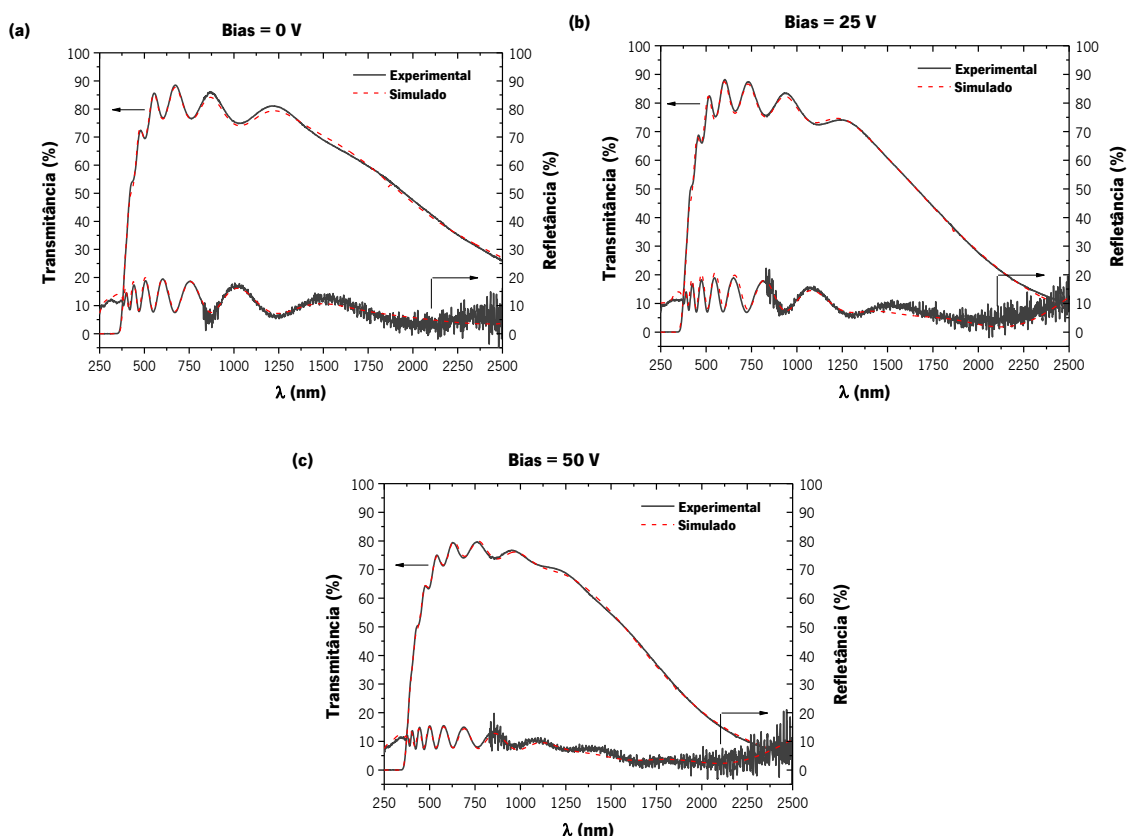


Figura 87 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos: (a) bias = 0 V, (b) bias = 25 V, (c) bias = 50 V.

Do estudo comparativo entre os resultados obtidos experimentalmente e por simulação, dos filmes depositados durante 15 minutos com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato, foram obtidos os resultados da banda ótica proibida, da espessura dos filmes, da frequência de Drude e da constante de amortecimento. Estes resultados são apresentados na Tabela 20.

Os resultados do hiato energético (ou banda proibida) obtidos nestes estudos estão de acordo ao que diz na literatura onde se enuncia que o hiato energético do ZnO não dopado, à temperatura ambiente é de 3,4 eV [29]. No entanto, verificou-se um pequeno aumento deste valor com o incremento do valor da aplicação do bias ao substrato, para um valor médio de $3,43 \pm 0,02$ eV. Os valores das espessuras obtidas pela simulação por SCOUT são próximos dos valores medidos por MEV, sendo a maior variação com valor de 96 nm, verificada na amostra que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 50 V. O maior valor da frequência de Drude, $7915,6 \text{ cm}^{-1}$, foi obtido pela análise ao filme que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 25 V; este mesmo filme apresentou o menor valor da constante de amortecimento, $1724,3 \text{ cm}^{-1}$; de acordo com a equação do modelo clássico de Drude (Eq. 24) que descreve as transições intrabanda dos elétrons na banda de condução, a inclusão do termo amortecimento a este modelo é a consequência da possibilidade da radiação incidente perder energia, por colisões a três corpos, tipicamente através da interação com fonões que são termicamente excitados no cristal e normalmente reduzem a altura e alargam o pico do coeficiente de absorção deixando o material mais opaco em torno daquela frequência específica [119,140].

Tabela 20 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 minutos com diferentes aplicações do bias ao substrato.

Filmes com diferentes Bias	Banda ótica proibida (eV)	Espessura Simulada (nm)	Espessura MEV (nm)	Frequência de Drude (cm^{-1})	Constante de amortecimento (cm^{-1})
0 V	3,40	708	787	6136,8	2893,4
25 V	3,43	772	762	7915,6	1724,3
50 V	3,45	878	782	7461,8	2275,6

Na sequência dos estudos da transmitância e de refletância experimental e simulado, de seguida são apresentados na Figura 88 (a), (b) e (c) os resultados obtidos através das análises realizadas nos filmes depositados durante 45 minutos com aplicação do bias ao substrato de 0 V, 25 V e 50 V (amostras 14A, 14B e 14C da Tabela 19, respetivamente).

Tal como foi verificado no estudo representado pela Figura 87, na região do visível dos espectros (com valores de comprimento de ondas mais baixos) o valor da transmitância diminui com o aumento da aplicação do bias devido ao espessamento do filme.

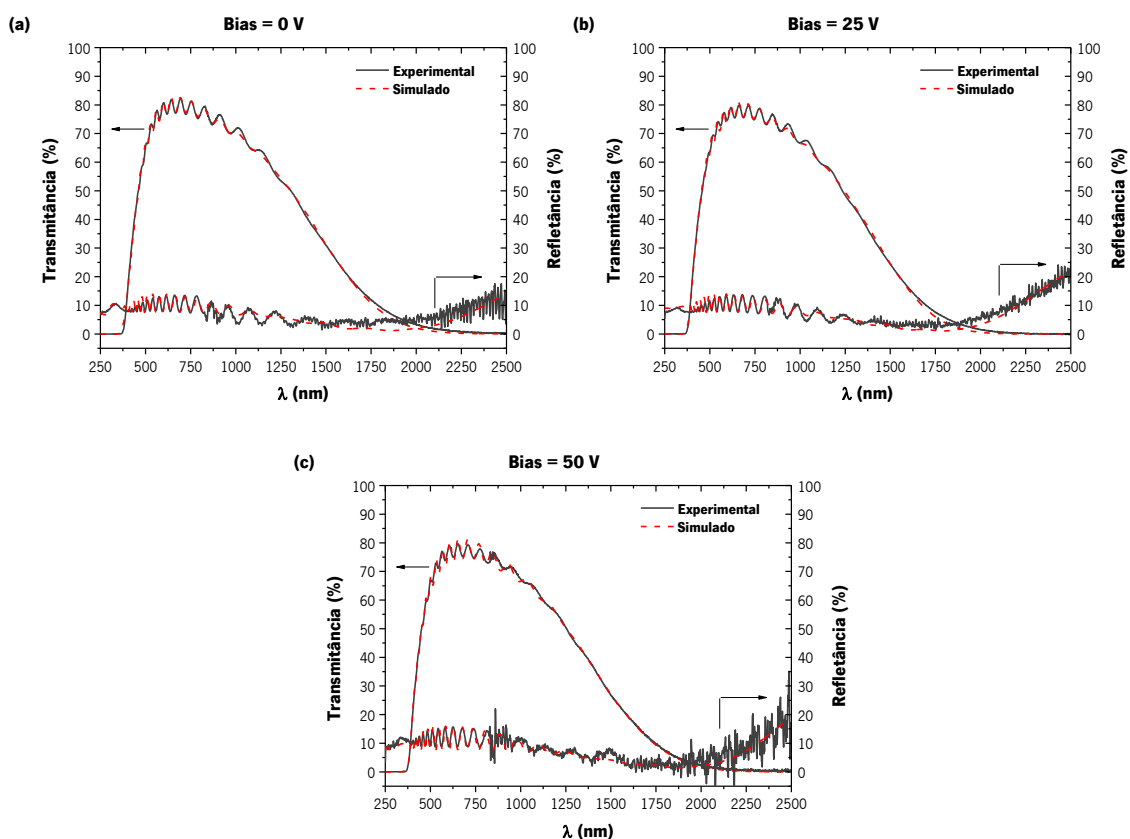


Figura 88 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos: (a) bias = 0 V, (b) bias = 25 V, (c) bias = 50 V.

Deste estudo comparativo entre os resultados obtidos experimentalmente e por simulação, dos filmes depositados durante 45 minutos com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato, obtivemos os resultados da banda ótica proibida, da espessura dos filmes, da frequência de Drude e da constante de amortecimento com os valores apresentados na Tabela 21.

Através destes estudos verificou-se que não houve variação do valor do hiato energético (ou banda proibida) face a diferentes aplicações do potencial negativo (bias) ao substrato. No entanto, comparativamente com os estudos realizados nos filmes mais finos (Tabela 20) verificou-se que houve uma diminuição do valor médio do hiato energético de $3,43 \pm 0,02$ eV (obtido nos filmes mais finos) para um valor médio de $3,29 \pm 0,005$ eV (para os filmes mais espessos). Os valores das espessuras obtidas pela simulação por SCOUT são diferentes dos valores medidos por MEV, sugerindo que os filmes apresentam heterogeneidade na sua espessura. O maior valor da frequência de Drude, $8203,3 \text{ cm}^{-1}$, foi obtido pela análise ao filme que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 25 V. O menor valor da constante de amortecimento foi obtido pela análise ao filme que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 50 V.

Tabela 21 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 45 minutos com diferentes aplicações do bias ao substrato.

Filmes com diferentes Bias	Banda ótica proibida (eV)	Espessura Simulada (nm)	Espessura MEV (nm)	Frequência de Drude (cm^{-1})	Constante de amortecimento (cm^{-1})
0 V	3,29	2199	1470	7560,5	2585,7
25 V	3,30	2260	1930	8203,3	2617,3
50 V	3,29	2152	1890	8124	1929

O índice de refração (n) e o coeficiente de extinção dos filmes (k), obtidos em função do comprimento de onda, encontram-se apresentados na Figura 89 (a) e (b), para os filmes depositados durante 15 minutos com bias a variar entre 0 V, 25 V e 50 V (a) e para os filmes depositados durante 45 minutos com bias a variar entre 0 V, 25 V e 50 V (b).

Por comparação dos gráficos da Figura 89 (a) e (b), verificou-se que o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda, sendo esta diminuição mais evidente nos filmes mais espessos. Ainda com base neste estudo, verificou-se também que ocorre uma diminuição do índice de refração em função do aumento do comprimento de onda para os filmes com aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato com valores de 25 V e de 50 V. No

que diz respeito ao coeficiente de extinção, este sofre um aumento significativo principalmente para comprimentos de ondas acima da região visível do espectro. Verificou-se um aumento do coeficiente de extinção nos filmes mais espessos. No entanto, se compararmos as constantes óticas dos filmes quanto à sua espessura e diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato, na região visível do espectro, que é o tema de interesse no estudo desta tese, verificou-se o índice de refração é maior nos filmes mais finos. Em relação ao coeficiente de extinção, não são observadas variações no valor deste quando comparado entre os diferentes filmes.

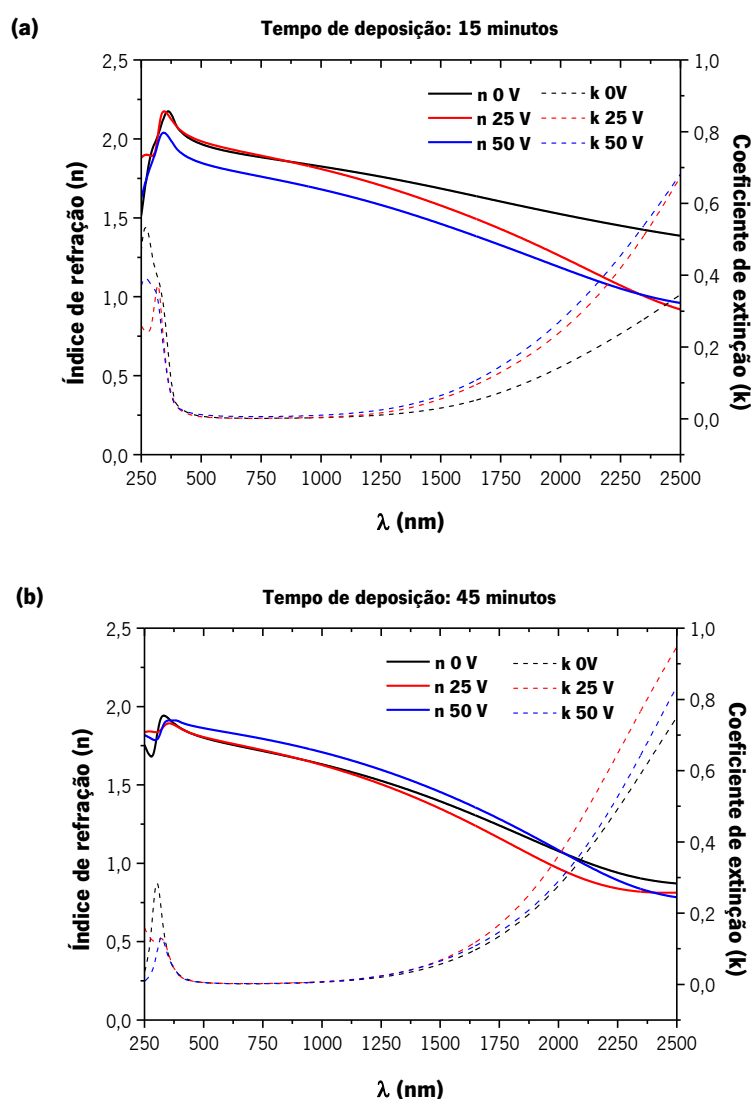


Figura 89 - Espectros do índice de refração e do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura ambiente durante 15 (a) e 45 (b) minutos com diferentes aplicações de Bias.

6.4.2 – Análise por espectroscopia ótica aos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C

Nesta seção serão apresentados os resultados da transmitância na zona UV-VIS dos filmes que foram depositados à temperatura de 250 °C. Este estudo decorreu com o intuito de verificar a mudança da transmitância dos filmes face à alteração de alguns parâmetros de deposição dos mesmos. Dentre destes parâmetros inserem-se diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações da polarização negativa (bias) ao substrato durante a deposição dos filmes sobre substratos de vidro. Na Tabela 22 estão identificados os filmes depositados à temperatura de 250 °C, analisados através de espectroscopia ótica.

Tabela 22 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C que foram analisados por espectroscopia ótica.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura = 250 °C				
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Transmitância UV/VIS	Transmitância e refletância UV/VIS e NIR
32	15	0	☑	-
29	15	50	☑	-
30	15	75	☑	☑
31	15	100	☑	-
33	45	0	☑	-
39	45	50	☑	-
19	45	75	☑	☑
38	60	0	☑	-
6	60	50	☑	-
22	60	75	☑	☑
9	60	100	☑	-

A Figura 90 evidencia os espectros de transmitância correspondentes aos filmes depositados durante 15 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (0, 50, 75 e 100 V) (amostras 32, 29, 30 e 31 da Tabela 22, respetivamente).

No que diz respeito à variação da aplicação do bias ao substrato, os filmes depositados durante 15 minutos não apresentam variações nos valores da transmitância. A média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm corresponde aos valores de 85,43 % e 86,01 %, o que implica uma variação de 0,68 %, o que leva a constatar que neste caso, a variação da aplicação do bias ao substrato não influenciou o valor da transmitância dos filmes. Estes resultados surgem em conformidade com os estudos de morfologia anteriormente mencionados, onde não são verificadas diferenças na estrutura morfológica dos filmes.

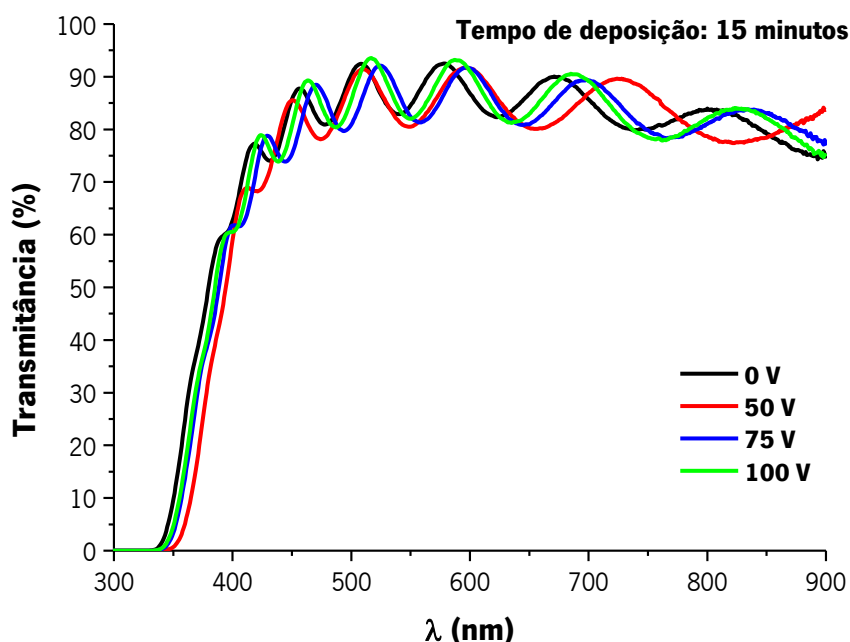


Figura 90 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 15 minutos.

Os resultados seguintes, representados na Figura 91 são relativos aos espectros de transmitância dos filmes depositados durante 45 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (0, 50 e 75 V) (amostras 33, 39 e 19 da Tabela 22, respetivamente).

Neste estudo dos filmes depositados durante 45 minutos, a variação da média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm, continua a ser baixa com um valor de 5,62%, sendo que os valores variam entre 73,93 % e

78,09 %. O valor de transmitância mais baixo foi detectado pelo filme depositado sem uma aplicação de bias ao substrato e o valor mais elevado pelo filme depositado com 50 V.

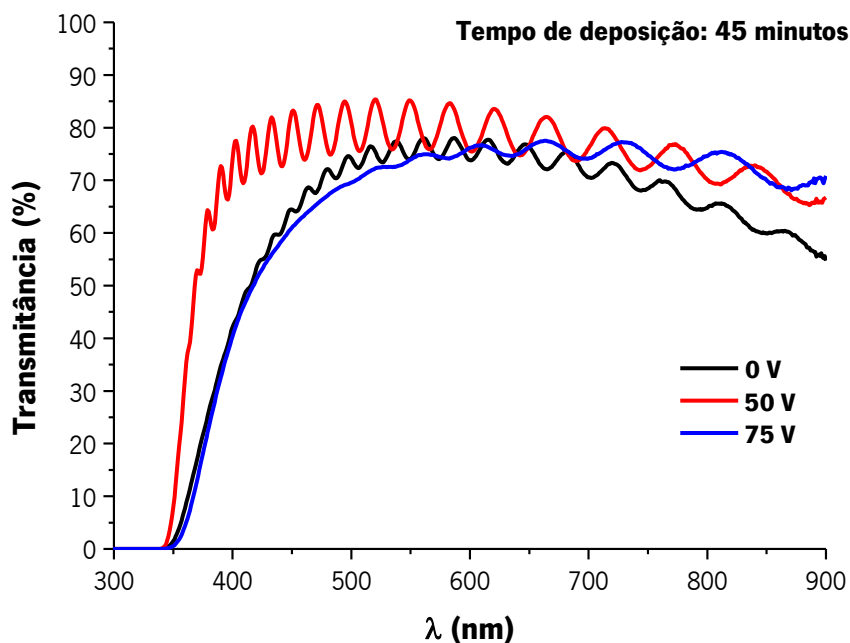


Figura 91 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 45 minutos.

Na Figura 92 estão apresentados os espectros de transmitância dos filmes depositados durante 60 minutos e com diferentes aplicações de polarização negativa (bias) ao substrato (0, 50, 75 e 100 V) (amostras 38, 6, 22 e 9 da Tabela 22, respetivamente).

Neste caso, há uma variação de 4,99% nos valores da transmitância obtidos. A média da transmitância no intervalo de comprimento de ondas compreendido entre 550 – 750 nm varia de 74,01 % e 77,7 % correspondendo aos filmes que foram depositados com a aplicação de um bias de 50 V e 100 V), respetivamente.

Com base numa análise geral dos estudos realizados aos filmes de ZnO:Al (depositados à temperatura de 250 °C) por espectroscopia ótica foi possível verificar que a aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato não exerce de grande influência no comportamento ótico dos filmes. No entanto, foi possível verificar que a transmitância média dos filmes diminui de 85,81% (obtida nos filmes depositados durante 15 minutos) para 75,11% (obtida nos filmes depositados durante 60 minutos); à medida que o tempo de deposição dos filmes aumenta há

um aumento da sua espessura e, consequentemente, elevada absorção ótica, reflexão e dispersão da sua superfície, como foi observado por outros autores [141].

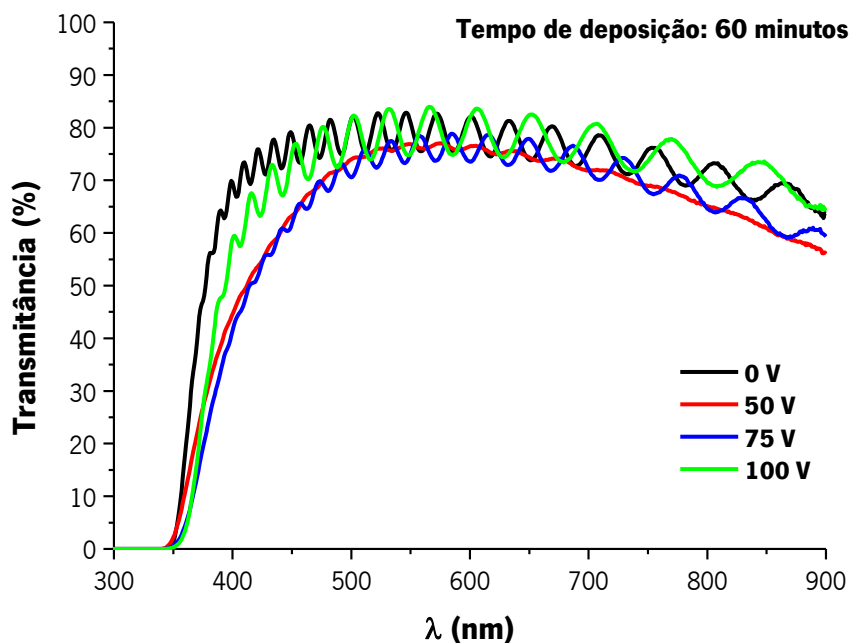


Figura 92 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, representativos dos filmes de ZnO:Al depositados a 250 °C durante 60 minutos.

De modo a poder determinar as constantes óticas dos filmes, nomeadamente o índice de absorção e o coeficiente de extinção e a espessura do filme foi realizado um estudo da transmitância e da refletância dos filmes na zona UV-visível e próxima ao infravermelho, o que corresponde a um espectro que compreende uma gama de 250 – 2500 nm de comprimento de onda, como já referido anteriormente. Neste estudo, foi feita a comparação das constantes óticas dos filmes com base na influência do tempo de deposição. Os filmes escolhidos para estes estudos foram os filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos e com aplicação de bias de 75 V (amostras 30, 19 e 6 da Tabela 22, respetivamente).

Na Figura 93 (a), (b) e (c) são apresentados os resultados obtidos nos estudos da transmitância e da refletância experimentais e simulados, realizados nos filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos e com aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato de 75 V. Através da Figura 93 podemos verificar que há um bom ajuste entre os espectros experimentais e os simulados. Na região do visível dos espectros (com valores de comprimento de ondas mais

baixos) o valor da transmitância diminui com o aumento do tempo de deposição (tal como verificado nos estudos de transmitância anteriores). Com o aumento do tempo de deposição, ocorre um espessamento do filme o que induz uma menor transmitância.

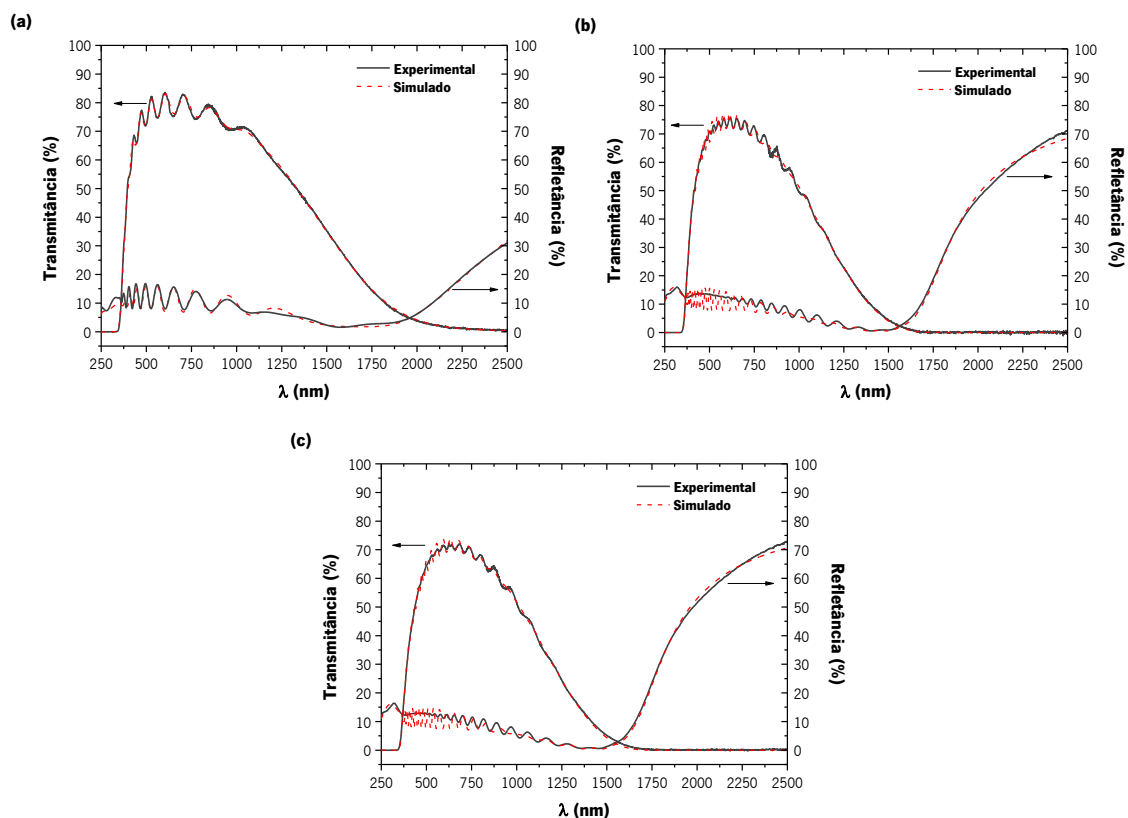


Figura 93 - Espectros de transmitância e refletância em função do comprimento de onda, representativos do filme depositado a 250 °C com aplicação do potencial bias ao substrato com valor de 75 V, durante: (a) 15 minutos, (b) 45 minutos, (c) 60 minutos.

Do estudo comparativo entre os resultados obtidos experimentalmente e por simulação, dos filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos com aplicação de bias ao substrato = 75V, foram obtidos os resultados da banda ótica proibida, da espessura dos filmes, da frequência de Drude e da constante de amortecimento. Estes valores são apresentados na Tabela 23.

O hiato energético (ou banda proibida) do ZnO à temperatura ambiente é de 3,4 eV como descrito na literatura [29], no entanto, verificou-se um aumento deste valor para $3,55 \pm 0,02$ eV obtido nos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C. O aumento deste valor na banda proibida (Tabela 23) pode ser explicado pelo já referido efeito de Burstein-Moss, onde o preenchimento dos estados eletrônicos na banda de condução ocorre devido a uma acumulação de elétrões, o que faz aumentar a energia do fóton que é requerida para a ocorrência de

transições desde a banda de valência até estados vazios de energia mais elevada na banda de condução. Os valores das espessuras obtidas por simulação foram diferentes dos valores estimados por MEV. Os valores das espessuras obtidas por simulação (dos filmes depositados durante 45 e 60 minutos) não são expectáveis. A tendência expectável seria de que o filme depositado durante menos tempo apresentasse um menor valor de espessura. Este resultado pode ser explicado pela falta de homogeneidade da espessura do filme. O valor da frequência de Drude aumenta de $9058,5 \text{ cm}^{-1}$ (filme depositado durante 15 minutos) para $10875,5 \text{ cm}^{-1}$ (filme depositado durante 60 minutos), sugerindo que o fator da espessura dos filmes influencia o valor da frequência de Drude. A constante de amortecimento dos filmes mais finos (depositado durante 15 minutos) é sensivelmente o dobro dos valores obtidos para os outros filmes mais espessos, o que mais uma vez pode ser explicado pela ausência de homogeneidade na espessura dos filmes.

Tabela 23 – Banda ótica proibida, espessura, frequência de Drude e constante de amortecimento dos filmes depositados a 250 °C durante 15, 45 e 60 minutos com bias = 75 V.

Filmes com diferentes tempos	Banda ótica proibida (eV)	Espessura Simulada (nm)	Espessura MEV (nm)	Frequência de Drude (cm^{-1})	Constante de amortecimento (cm^{-1})
15 min	3,55	995	962	9058,5	2247,9
45 min	3,53	2234	1950	10717,1	1102,3
60 min	3,57	2148	2410	10875,5	1058,8

O índice de refração (n) e o coeficiente de extinção dos filmes (k), obtidos em função do comprimento de onda, encontram-se apresentados na Figura 94 para os filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos (bias = 75 V).

Baseando-se no estudo das constantes óticas foi verificado que o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda, sendo esta diminuição mais evidente nos filmes mais espessos (depositados durante 45 e 60 minutos). Relativamente ao coeficiente de extinção, este sofre um aumento significativo principalmente para comprimentos de ondas acima da região visível do espectro. Verificou-se uma diminuição do coeficiente de extinção nos filmes depositados com menor tempo de deposição (15 minutos).

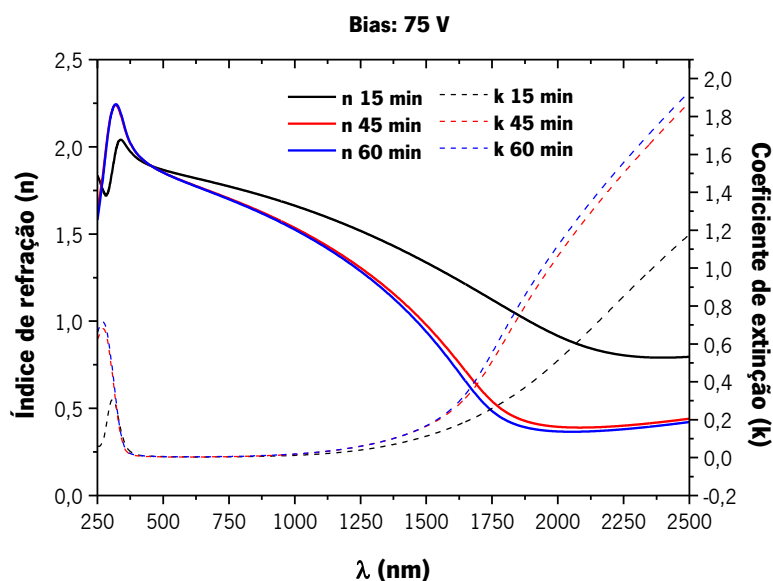


Figura 94 - Espectros do índice de refração e do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda, representativos dos filmes depositados à temperatura de 250 °C durante 15, 45 e 60 minutos com aplicações de Bias = 75 V.

6.5 – Caracterização elétrica

Como referido no subcapítulo anterior, uma das especificações revelantes para a aplicação de filmes em sistemas fotovoltaicos, é que estes sejam transparentes. No entanto, também é crucial que estes sejam eletricamente condutores. A seguir serão apresentados resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al, face à influência de alguns dos parâmetros do processo de deposição. Para este efeito recorreu-se a testes elétricos realizados pelo método de quatro pontas e de efeito de Hall. As espessuras dos filmes relevantes para estas análises foram determinadas através da visualização e medição em MEV, da seção de corte dos filmes.

6.5.1 – Caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente

Nesta subseção do trabalho serão apresentados os resultados de testes elétricos realizados nos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara, com diferentes aplicações do potencial negativo (bias) ao substrato e diferentes tempos de deposição.

Estão identificados na Tabela 24 os filmes que foram submetidos aos testes elétricos realizados pelo método de quatro pontas e de efeito de Hall. Nesta tabela também constam os valores das espessuras dos filmes, relevantes para esta caracterização.

Tabela 24 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente que foram submetidos a testes elétricos de efeitos de Hall.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente da câmara				
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Caracterização elétrica	Espessura das amostras estimadas por MEV (nm)
28A	15	0	☑	787
28B	15	25	☑	762
28C	15	50	☑	782
26A	15	75	☑	809
27A	15	100	☑	802
25A	30	0	☑	1453
25B	30	25	☑	1480
25C	30	50	☑	1800
26B	30	75	☑	1628
27B	30	100	☑	1595
14A	45	0	☑	1470
14B	45	25	☑	1930
14C	45	50	☑	1890
15A	45	75	☑	1750
15B	45	100	☑	1910
12A	60	0	☑	2580
12B	60	25	☑	2830
12C	60	50	☑	2970
26C	60	75	☑	2908
27C	60	100	☑	2390

Na Tabela 25 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.

Tabela 25 – Resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.

Tempo de deposição (minutos)	Bias (V)	Condutividade elétrica ($1/\Omega\text{cm}$)	Resistividade $\times 10^{-3} (\Omega\text{cm})$	Mobilidade dos portadores (cm^2/Vs)	Concentração de portadores $\times 10^{20} (\text{cm}^{-3})$
15	0	130,2	7,7	5,4	1,5
	25	215,1	4,7	8,5	1,6
	50	237,5	4,2	6,4	2,4
	75	146,7	6,8	6,9	1,3
	100	161,8	6,2	8,1	1,3
30	0	158,0	6,3	3,8	2,6
	25	134,9	7,4	6,1	1,4
	50	127,8	7,8	5,0	1,6
	75	236,9	4,2	7,9	1,9
	100	157,9	6,3	6,1	1,6
45	0	363,2	2,8	6,0	3,8
	25	391,5	2,6	10,0	2,4
	50	361,9	2,8	9,1	2,5
	75	360,9	2,8	8,3	2,7
	100	336,1	3,0	7,5	2,8
60	0	357,7	2,8	7,9	2,9
	25	487,8	2,1	12,2	2,5
	50	520,0	1,9	12,4	2,6
	75	357,9	2,8	9,2	2,4
	100	133,7	7,5	5,3	1,6

Na Figura 95 são apresentados os resultados do valor da condutividade elétrica dos filmes em função dos parâmetros do processo de deposição.

Com base nos resultados demonstrados pelos gráficos da Figura 95, é possível verificar que o valor da condutividade elétrica aumenta concomitantemente com o aumento da espessura dos filmes, devido um aumento do tamanho dos grãos, que por sua vez diminui a dispersão de limites de grãos. Os filmes que apresentaram maior valor de condutividade elétrica foram os depositados durante 45 e 60 minutos, sendo o valor mais elevado de $520 (\Omega\text{cm})^{-1}$ para o filme depositado durante 60 minutos e com uma aplicação de bias ao substrato de 50 V. No entanto, o filme depositado durante 60 minutos que obteve uma aplicação do bias ao substrato com valor

de 100 V, teve um decréscimo abrupto no valor da condutividade face aos outros filmes depositados pela mesma duração de tempo. Como foi visto nos resultados da caracterização ótica, este filme também teve um decréscimo abrupto no valor da transmitância. A explicação plausível para esta diminuição está relacionada com o bombardeamento iónico excessivo induzido pela polarização negativa de 100 V aplicada ao substrato durante a deposição do filme associada ao elevado tempo de deposição, o que faz com que surjam demasiados defeitos na frente de crescimento do filme, bem como um fenómeno de repulverização, resultando numa degradação estrutural, ótica e nas propriedades elétricas do filme. Os filmes depositados durante 45 minutos foram os que apresentaram maior homogeneidade nos valores de condutividade elétrica, sugerindo que a influência da aplicação do bias ao substrato não foi de grande relevância. Nos filmes depositados durante 15 minutos, o valor de condutividade elétrica aumenta com o aumento da aplicação do bias, atingindo o valor máximo para o filme depositado com aplicação de bias ao substrato com valor de 50 V; a partir deste valor de aplicação do bias (para 75 V e 100 V), observa-se uma diminuição do valor da condutividade. A condutividade elétrica dos filmes depositados durante 30 minutos apresentou valores relativamente constantes, tendo sido observado um acréscimo deste valor para o filme depositado com aplicação de bias ao substrato com valor de 75 V. De acordo com estes resultados, foi possível verificar que para a maioria dos filmes depositados com diferentes durações de tempo, uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 50 V é favorável para o incremento do valor da condutividade elétrica. Os filmes estudados nesta parte do trabalho não tiveram seus substratos aquecidos intencionalmente, no entanto, pode ter ocorrido um aquecimento induzido através da transferência de energia das espécies que chegam à superfície do filme, levando à formação de filmes com melhores estruturas e, consequentemente, melhores propriedades óticas e elétricas.

Os testes de efeito de Hall permitiram determinar que a condução elétrica nos filmes de ZnO:Al é do tipo-n (condução por eletrões). Além disso, os testes de efeito de Hall também permitiram a determinação da mobilidade eletrónica e a concentração dos portadores de carga.

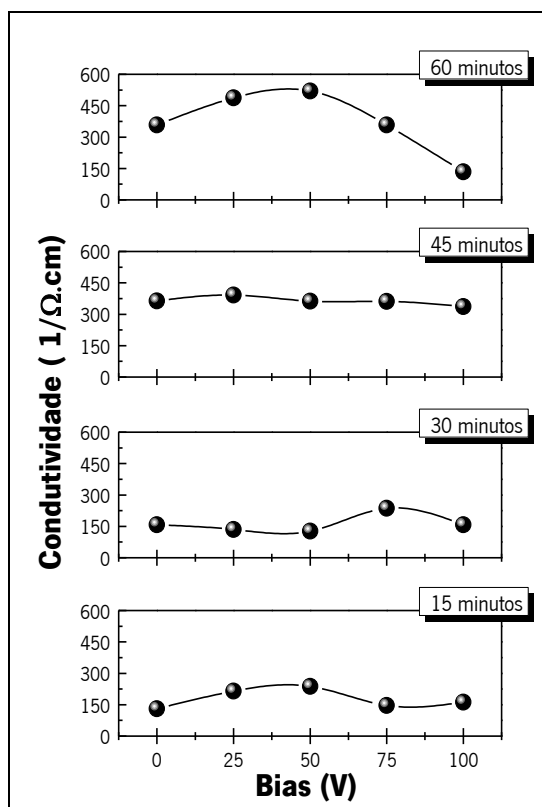


Figura 95 – Resultados do valor da condutividade elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, comparando o efeito da aplicação do potencial negativo – bias – ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) e o tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos).

Estão registados na Figura 96 os resultados do valor da mobilidade e da concentração dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, comparando o efeito da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) e o tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos).

Através destes estudos, verificou-se que todos os filmes apresentaram densidade de portadores de carga da ordem de 10^{20} cm^{-3} , valor acima do estimado para a densidade crítica do ZnO ($n_c = 3,17 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [142]), indicando deste modo que se trata filmes semicondutores degenerados. Isto significa que os eletrões livres, ou seja, os estados dadores migrem para a banda de condução, de modo que a determinação do estado de mais alta ocupação da banda de condução é efetuado pela energia de Fermi [40,49]. Verificou-se ainda que à medida que o tempo de deposição aumenta (de 15 para 60 minutos), há um aumento nos valores da concentração e da mobilidade dos portadores de carga. A mobilidade normalmente é limitada pela dispersão dos portadores de carga na rede. Diversos mecanismos de dispersão podem

estar presentes, como dispersão por impurezas ionizadas, defeitos pontuais, vibrações térmicas (fonões óticos ou acústicos), defeitos estruturais e fronteiras de grão [21,143]. Neste caso, os filmes depositados durante maior tempo, são mais espessos e, conseqüentemente com maior tamanho de grão cristalino, o que leva a uma diminuição da dispersão das fronteiras de grão. Segundo a teoria enunciada por Kamins [144], a desordem estrutural nas fronteiras de grão, bem como um número elevado de defeitos originados por ligações incompletas, conduz à formação de estados energéticos no hiato do semiconductor, levando a que estes funcionem como armadilhas para os portadores de carga, reduzindo a sua concentração efetiva. Após os portadores ficarem armadilhados, os estados de armadilha ficam eletricamente carregados, dando origem a uma barreira de potencial na fronteira de grão e reduzindo assim a mobilidade dos portadores livres [145].

Quando comparados individualmente cada tempo de deposição com a aplicação do potencial bias ao substrato, verificou-se que ao aumento da concentração está relacionado uma diminuição da mobilidade dos portadores. Neste caso, além da contribuição das fronteiras de grão, também é de se considerar a dispersão de portadores de carga dentro dos próprios grãos, no caso em que a barreira de potencial seja pequena [145,146]. Este facto é mais facilmente verificado nos filmes que não receberam aplicação do bias ao substrato onde apresentam valores mais elevados de concentração de portadores (à exceção da deposição realizada durante 15 minutos que apresentou maior valor de concentração de portadores de carga no filme que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato de 50 V), sendo que no caso da mobilidade, verificou-se o oposto, ou seja, apresentaram valores mais baixos de mobilidade dos portadores (verificado nos filmes que não receberam aplicação do potencial bias ao substrato). Relativamente à influência da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato na concentração dos portadores de cargas, verificou-se que estes assumem valores máximos para bias = 0V em quase todas as deposições que decorreram com diferentes durações (à exceção da deposição realizada durante 15 minutos). Para uma aplicação de bias de 25 V, verificou-se um decréscimo do valor da concentração dos portadores de carga em todas deposições. Com um aumento do valor do bias para 50 V, volta a se verificar um aumento o valor da concentração dos portadores de carga. Para uma aplicação de bias de 100 V, o valor da concentração dos portadores volta a decrescer. Relativamente ao tempo de deposição, os filmes mais espessos (depositados durante 45 e 60 minutos) apresentaram maiores valores de concentração de

portadores de cargas sendo o valor mais elevado ($3,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) obtido no filme que foi depositado durante 45 minutos sem a aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato.

No caso da mobilidade dos portadores, esta atinge valores mais elevados com uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato de 25 V em quase todos os tempos de deposição (à exceção da deposição realizada durante 30 minutos que apresentou maior valor de mobilidade de portadores de carga no filme que recebeu uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato de 75 V). Nos filmes mais finos (depositados durante 15 e 30 minutos) a mobilidade dos portadores diminui com o aumento da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 50 V e depois volta a aumentar com o aumento da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valor de 75 e 100 V. Para os filmes mais espessos (depositados durante 45 e 60 minutos), a mobilidade dos portadores é maior para os filmes que receberam aplicações do potencial negativo (bias) ao substrato com valores de 25 e 50 V, sendo que a partir destes valores, há uma diminuição da mobilidade. Relativamente ao tempo de deposição, a mobilidade dos portadores é maior nos filmes mais espessos (como referido anteriormente) sendo o valor mais elevado ($12,36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) obtido no filme que foi depositado durante 60 minutos com uma aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato de 50 V.

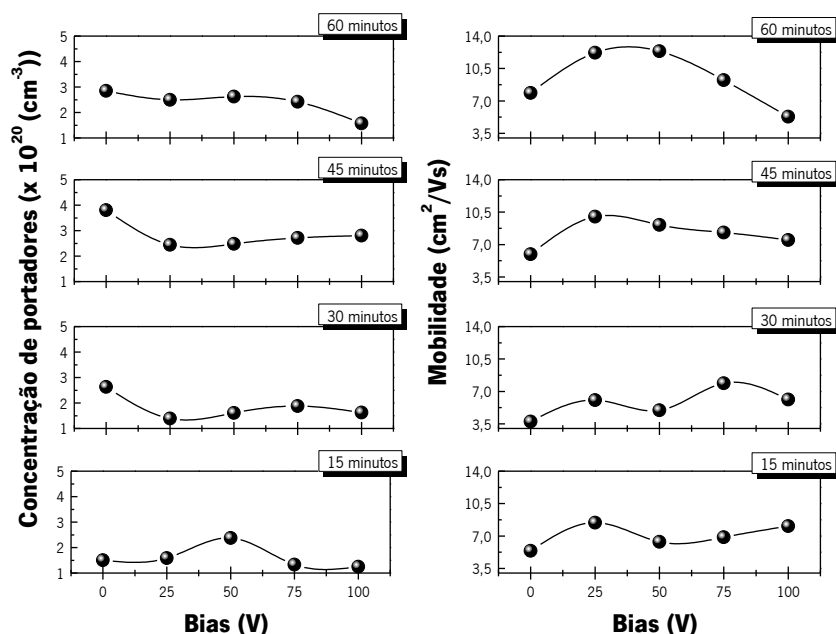


Figura 96 - Resultados do valor da concentração (gráficos à esquerda) e da mobilidade (gráficos à direita) dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, comparando o efeito da aplicação do potencial negativo – bias – ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) e o tempo de deposição (15, 30, 45 e 60 minutos).

6.5.2 – Caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados de testes elétricos realizados nos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, com diferentes tempos de deposição.

Estão identificados na Tabela 26 os filmes que foram submetidos aos testes elétricos de efeito de Hall. Nesta tabela também constam os valores das espessuras dos filmes, relevantes para esta caracterização.

Tabela 26 - Identificação dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C que foram submetidos a testes elétricos de efeitos de Hall.

Filmes de ZnO:Al depositados à temperatura = 250 °C				
Amostras Nº	Tempo de deposição (min)	BIAS (V)	Caracterização elétrica	Espessura das amostras (nm)
30	15	75	☑	962
19	45	75	☑	1950
22	60	75	☑	2410

A Tabela 26 lista os resultados obtidos na caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.

Tabela 27 – Resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.

Bias (V)	Tempo de deposição (minutos)	Condutividade elétrica (1/ Ωcm)	Resistividade x 10 ⁻⁴ (Ωcm)	Mobilidade dos portadores (cm ² /Vs)	Concentração de portadores x 10 ²⁰ (cm ⁻³)
75	15	337,7	29,6	6,0	3,5
	45	1618,4	6,2	25,4	4
	60	1549,5	6,5	70,5	1,4

A Figura 97 mostra a influência do tempo de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C.

Estas análises revelaram que os filmes depositados à temperatura de 250 °C possuem elevada condutividade elétrica, tendo sido verificada a presença de valores muito baixos de

resistividade elétrica (na ordem dos $10^{-4} \Omega\text{cm}$). Com base nestas análises, verificou-se um aumento da condutividade elétrica no filme depositado durante 45 minutos. Este filme apresentou resistividade com valor de $6,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Como referido anteriormente nos estudos das propriedades elétricas dos filmes depositados à temperatura ambiente, o aumento do tempo de deposição promove um aumento do tamanho dos grãos, que por sua vez diminui a dispersão das suas fronteiras que funcionam como centros dispersores (de acordo com a teoria enunciada por Kamins [144]). Os resultados permitiram ainda verificar que a condutividade elétrica dos filmes aumenta com o aumento do número de portadores de carga e com o aumento da mobilidade dos portadores (à exceção do filme depositado durante 60 minutos, onde se verificou uma diminuição do número dos portadores de carga). A mobilidade dos portadores de carga aumenta com o aumento da espessura dos filmes, explicado pela diminuição da dispersão das fronteiras de grão. O valor mais elevado da mobilidade dos portadores, $25,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, foi obtido no filme que foi depositado durante 60 minutos. Os resultados permitiram ainda verificar que o valor da concentração dos portadores de carga não varia muito entre os filmes depositados durante 15 e 45 minutos, no entanto, verifica-se um decréscimo deste valor no filme mais espesso (depositado durante 60 minutos). Este decréscimo do valor da concentração dos portadores de carga no filme mais espesso não é expectável o que leva a crer que este filme apresenta heterogeneidade na sua espessura, bem como descontinuidades (vazios) na sua superfície.

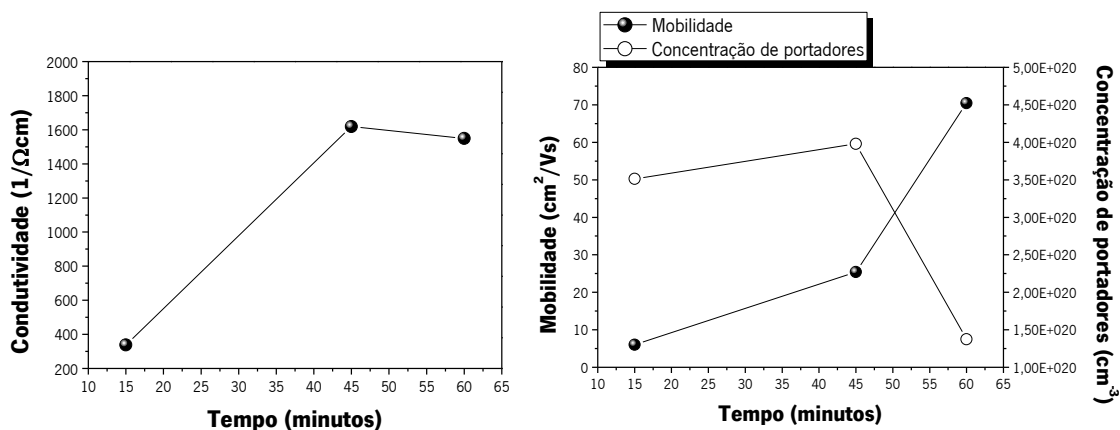


Figura 97 – Resultados do valor da condutividade elétrica (gráfico à esquerda) e da concentração e mobilidade (gráfico à direita) dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al depositados à de 250°C , em função do tempo de deposição.

6.6 – Caracterização mecânica por testes de nanoindentação

As propriedades mecânicas de um filme fino na forma de óxido transparente são determinadas pelas características físicas e químicas das superfícies (internas e/ou externas), que podem restringir o desempenho destes materiais nas suas aplicações. De modo a estudar as propriedades mecânicas dos filmes foram realizados testes de nanoindentação, que permitiu medir simultaneamente a dureza e o módulo de Young na direção perpendicular à superfície dos filmes. A profundidade máxima de indentação nestes testes, não ultrapassou o valor de 165 nm, garantindo assim que não tenha sido medida a dureza do substrato de vidro, apenas a dureza dos filmes. Foi verificado neste estudo a influência de alguns parâmetros de deposição.

Na Figura 98 está representada a evolução da dureza e do módulo de Young dos filmes depositados durante 15 minutos à temperatura ambiente em função da variação da aplicação do bias ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V).

Relativamente ao parâmetro polarização do substrato (bias) verifica-se que, uma polarização de 25 V constitui o valor limite para que o aumento da dureza aconteça. No entanto, verificou-se que o desvio padrão neste resultado, expresso na Figura 98, é maior que nos outros resultados. A rugosidade do filme e outras descontinuidades superficiais podem ocasionar variações na medição das propriedades por este método. Um modo de se eliminar este efeito seria aumentar a profundidade de indentação, no entanto existe a possibilidade de se obter informação das propriedades do conjunto filme/substrato.

O módulo de Young de filmes com estrutura colunar depende da posição em que a medida é realizada e também da direção em que se efetua esta medida. Para cargas pequenas esta medida é influenciada pela proximidade da ponta do indentador com o centro de uma coluna, o que sugere que a elasticidade de um filme depende da sua morfologia. Na Figura 98 representam-se os valores do módulo de Young em função da variação da aplicação do bias ao substrato. O valor do módulo de Young assume um valor mais baixo (102 GPa) no filme onde a polarização negativa aplicada ao substrato é de 25 V. Neste resultado também se verificou que o desvio padrão é maior, confirmando a heterogeneidade superficial do filme.

Os valores de dureza obtidos neste estudo variam entre 10,1 e 13,1 GPa. Os valores encontrados na literatura para a dureza do ZnO variam entre 8 a 10,2 GPa [147–149]. Os valores de módulo de Young obtidos neste estudo variam entre 102 e 135 GPa. Os valores

encontrados na literatura para o módulo de Young do ZnO variam entre 110 a 154 GPa [147–149].

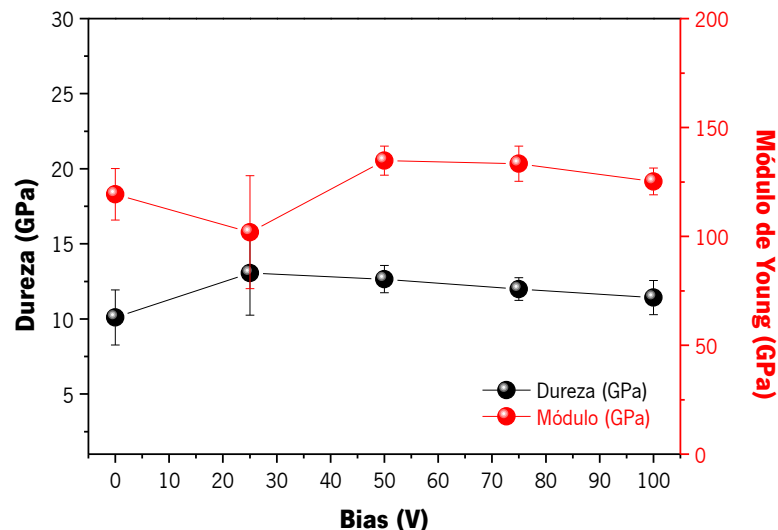


Figura 98 – Variação da nanodureza e do módulo de Young em função da variação da aplicação do bias ao substrato (0, 25, 50, 75 e 100 V) dos filmes depositados à temperatura ambiente.

De modo a verificar a influência da temperatura e do tempo de deposição nos resultados da dureza e do módulo de Young dos filmes de ZnO:Al segue a Figura 99.

Ao relacionar a dureza dos filmes com a variação das condições de deposição, nomeadamente em relação à temperatura, verifica-se que há uma diminuição da dureza com o aumento da temperatura.

Comparativamente ao tempo de deposição verificou-se uma diminuição da dureza com o aumento de tempo (15 a 60 minutos) nos filmes depositados à temperatura ambiente, sendo o valor de dureza mais elevado igual a 11,99 GPa. Relativamente aos filmes depositados à temperatura de 250 °C, também se verificou que o filme mais fino (menor tempo de deposição) é o que apresenta maior valor de dureza, 10,24 GPa. Ainda comparando os filmes que foram depositados com temperatura de 250 °C, o filme depositado durante 45 minutos foi o que apresentou menor valor de dureza (8,11 GPa).

Relativamente aos valores de módulo de Young obtidos, verificou-se que ambos os conjuntos de filmes (depositados à temperatura ambiente e 250 °C) apresentam a mesma tendência evolutiva face ao tempo de deposição, ou seja, há um aumento do valor do módulo

dos filmes depositados durante 15 minutos para os filmes depositados durante 45 minutos e um decréscimo deste valor nos filmes depositados durante 60 minutos, dentro dos limites do erro. Os filmes depositados à temperatura ambiente apresentaram maior valor de módulo de Young, sendo atingido o máximo com o valor de 143,74 GPa. No que respeita à presença de uma dispersão dos valores obtidos nestes estudos, tal pode ser explicada pela qualidade superficial dos filmes. O que quer dizer que possíveis diferenças de espessuras em cada filme, presença de defeitos (como vazios, por exemplo) podem influenciar o valor da dureza e do módulo de Young. Esta afirmação torna-se mais relevante quando se analisam as barras de desvio padrão. Para filmes mais espessos, há um incremento no desvio padrão, sugerindo a irregularidade superficial dos filmes.

Os valores de dureza obtidos neste estudo variam entre 8,1 e 12 GPa. Os valores encontrados na literatura para a dureza do ZnO variam entre 8 a 10,2 GPa [147–149]. Os valores de módulo de Young obtidos neste estudo variam entre 112 e 144 GPa. Os valores encontrados na literatura para o módulo de Young do ZnO variam entre 110 a 154 GPa [147–149].

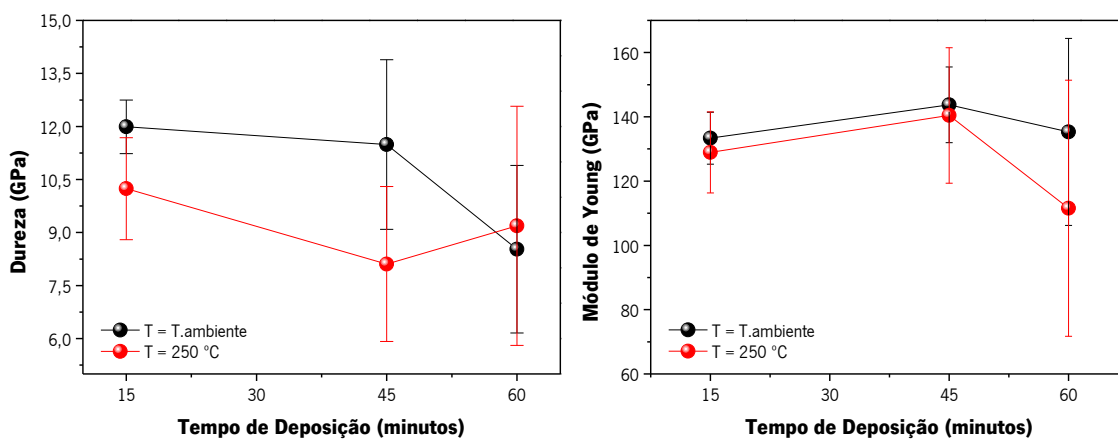


Figura 99 – Resultados da nanodureza (gráfico à esquerda) e do módulo de Young (gráfico à direita) comparando a influência da temperatura de deposição em função da espessura dos filmes de ZnO:Al.

CAPÍTULO 7 – DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Este capítulo tem a finalidade de relacionar e discutir os resultados obtidos na caracterização morfológica, estrutural, ótica e elétrica e mecânica dos filmes de ZnO:Al analisados e perceber em que medida a alteração dos parâmetros de deposição podem influenciar nas propriedades dos filmes. O tempo despendido na produção de cada filme, a aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato e a temperatura foram os parâmetros de deposição escolhidos neste trabalho. Ficou constatado que a variação de cada parâmetro, bem como a combinação da variação de parâmetros influenciam a morfologia final dos filmes, o que por sua vez implica uma mudança, por vezes significativa, nas propriedades óticas e elétricas dos filmes de ZnO:Al.

Primeiramente foi realizada uma análise das características morfológicas dos filmes, face a alteração dos parâmetros de deposição. Verificou-se que um aumento do tamanho dos grãos e da espessura do filme com o aumento do tempo de deposição (Figura 100) indica uma influência significativa do tempo de deposição sobre a morfologia dos filmes.

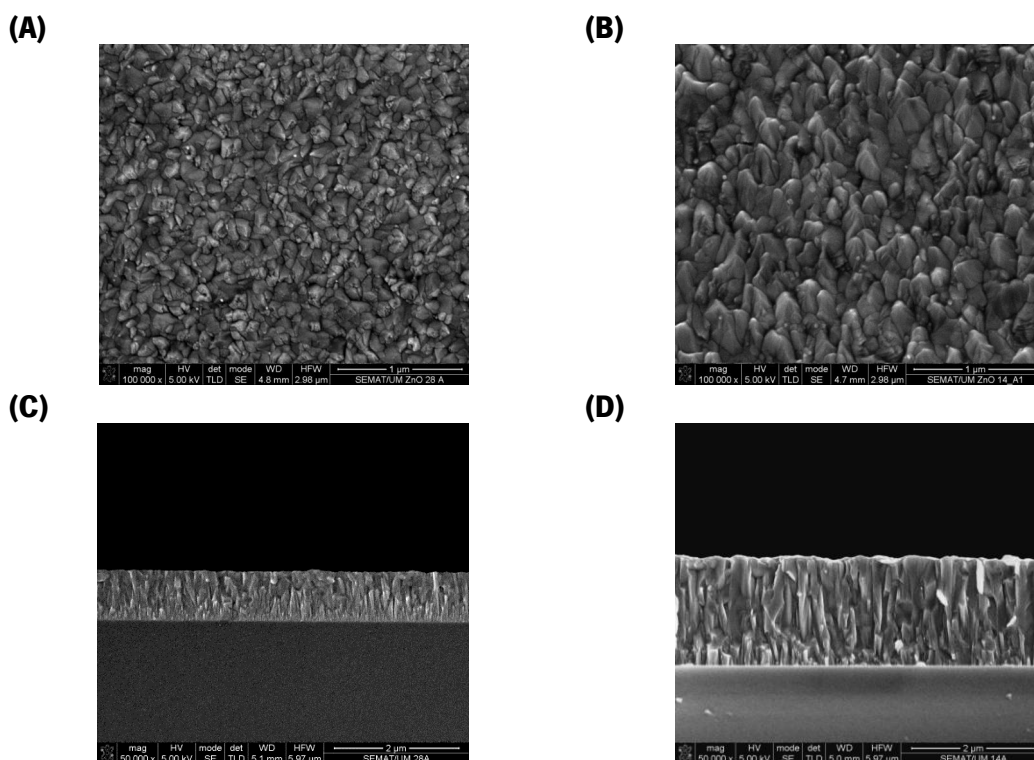


Figura 100 - Morfologia da superfície e da seção de corte dos filmes de ZnO:Al, evidenciando a influência do tempo de deposição. Filmes depositados à temperatura ambiente com bias = 0 V e tempo de deposição = 15 ((A)e(C)) e 45 minutos ((B) e (D)).

No da influência da aplicação do potencial bias ao substrato na deposição dos filmes, foram verificadas diferentes morfologias (Figura 101). Os filmes que não receberam aplicação do potencial bias ao substrato apresentaram grãos com crescimento bacilar e geometria cônica. Mediante o incremento do valor do potencial bias, verificou-se que os grãos vão ficando mais largos e mais compactos, sendo esta característica mais evidente nas aplicações do potencial negativo (bias) ao substrato com valor mais elevado. Os resultados deste estudo estão suportados pelas teorias de cinética e termodinâmica [128] de crescimento dos filmes. No primeiro caso, a mobilidade reduzida dos adátomos na superfície, faz com que não ultrapassem a barreira de difusão, significando que vão crescer no mesmo lugar primeiramente atingido, originando uma deposição “balística” [90,132]. Por outro lado, à medida que há um incremento da aplicação do bias, maior energia térmica é promovida ao substrato fazendo com que haja maior mobilidade adatómica favorecendo assim a coalescência das ilhas formadas pela união de núcleos.

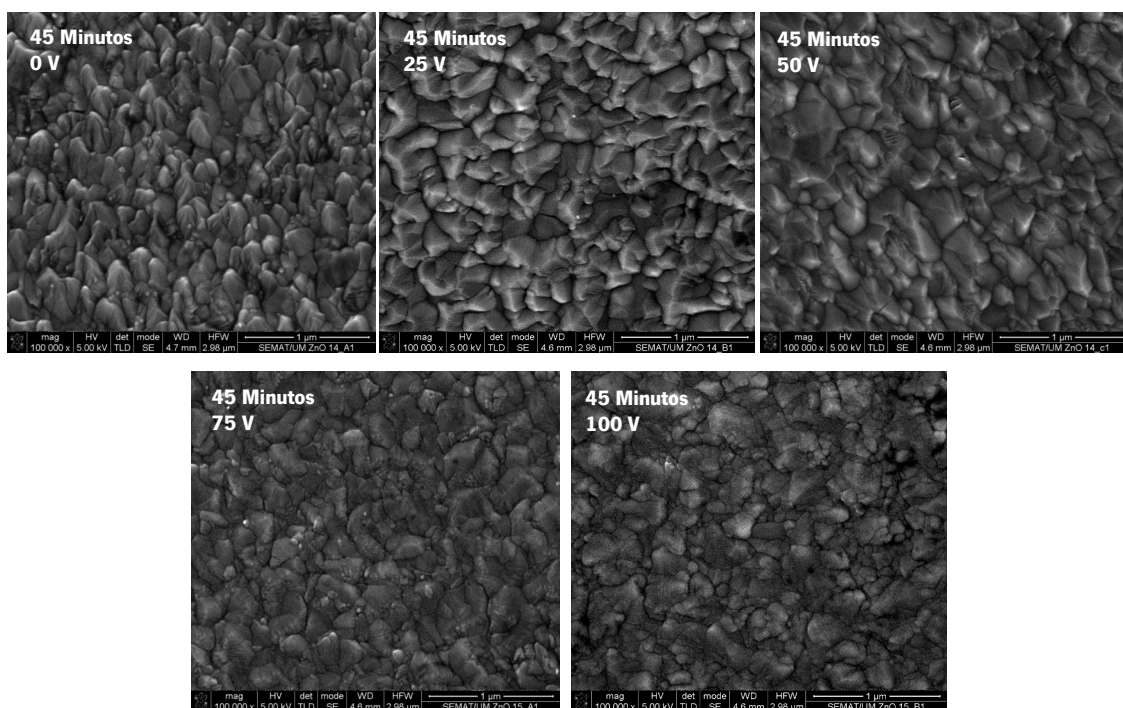


Figura 101 - Morfologia dos filmes de ZnO:Al evidenciando a influência da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato. (filmes depositados à temperatura ambiente com tempo de deposição = 45 minutos).

Também foi constatada a influência da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al (Figura 102). Em contraste ao que se passa nos filmes depositados a baixas

temperaturas (caracterizados por grãos com geometria cônica, promovidos por uma deposição “balística”), os filmes depositados a altas temperaturas apresentam grãos facetados. Devido a uma anisotropia na taxa de crescimento perpendicular de diferentes planos cristalográficos, o facetamento dos grãos durante o crescimento do filme ocorre de tal forma que os grãos são anulados por planos de menor taxa de crescimento cristalográfico. Além disso, também apresentam grãos com maiores dimensões. Neste caso, quando a temperatura dos núcleos é satisfatoriamente elevada há a ocorrência da difusão atômica e é facultada a coalescência contínua das ilhas o que irá promover o surgimento de estruturas maiores.

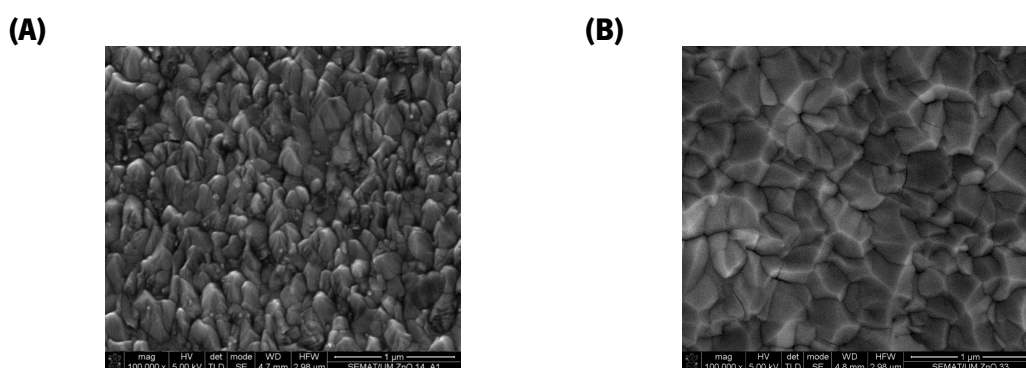


Figura 102 - Morfologia dos filmes de ZnO:Al evidenciando a influência da aplicação da temperatura ao substrato. Filmes depositados à temperatura ambiente (A) e a 250 °C (B) com tempo de deposição = 45 minutos e sem aplicação do potencial negativo ao substrato).

Além disso, também verificou-se que os filmes depositados a baixas temperaturas apresentam uma orientação aleatória das ilhas formadas pela união de núcleos, originando assim um filme com uma estrutura colunar menos dominante. Em compensação, o filme depositado a 250 °C, apresenta um ordenamento preferencial na evolução do crescimento do filme, bem como uma estrutura de grão mais alongada com informação sobre a fusão e coalescência dos núcleos (Figura 103).

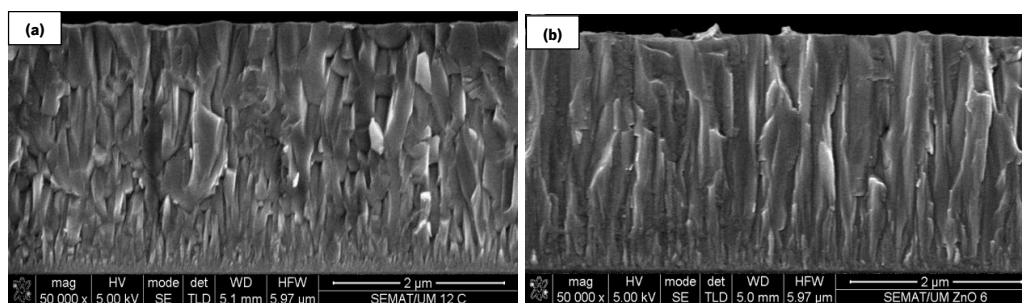


Figura 103 – Micrografias da seção de corte (transversal ao crescimento do filme), evidenciando a influência da aplicação da temperatura ao substrato.

Após as análises morfológicas dos filmes, procedeu-se às análises estruturais (por EBSD e por difração de raios X). Ficou comprovado que é possível utilizar a técnica de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD) (técnica utilizada predominantemente para a caracterização de materiais metalográficos [70,135]) para a caracterização cristalográfica de filmes finos, embora tenha sido requerida uma preparação específica da zona a analisar. Esta preparação consistiu em polimento com recurso a uma planarização mecânica e química da superfície dos filmes. Sem esta preparação superficial, não é possível a obtenção de padrões EBSD adequados, devido a efeitos de sombra (promovida pela rugosidade superficial) durante a análise.

As análises EBSD, realizadas nos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C, demonstraram que os filmes possuem uma orientação cristalográfica preferencial dos grãos segundo a direção [0001], evidenciada pelos tons de vermelho que se vêem nos mapas IPF (Figura 104). A elevada textura no plano basal é independente do tempo de deposição, no entanto, verificou-se a existência de um pequeno número de grãos que apresentam outras direções que não a do plano basal, indicando que estes grãos, aquando do seu crescimento, podem ter ficado retidos pelo bloqueio contínuo do crescimento dos grãos e pelo desenvolvimento contínuo de sítios de nucleação. Os pontos mais escuros correspondem a grãos mais pequenos ou a deformações na estrutura que não foram indexadas.

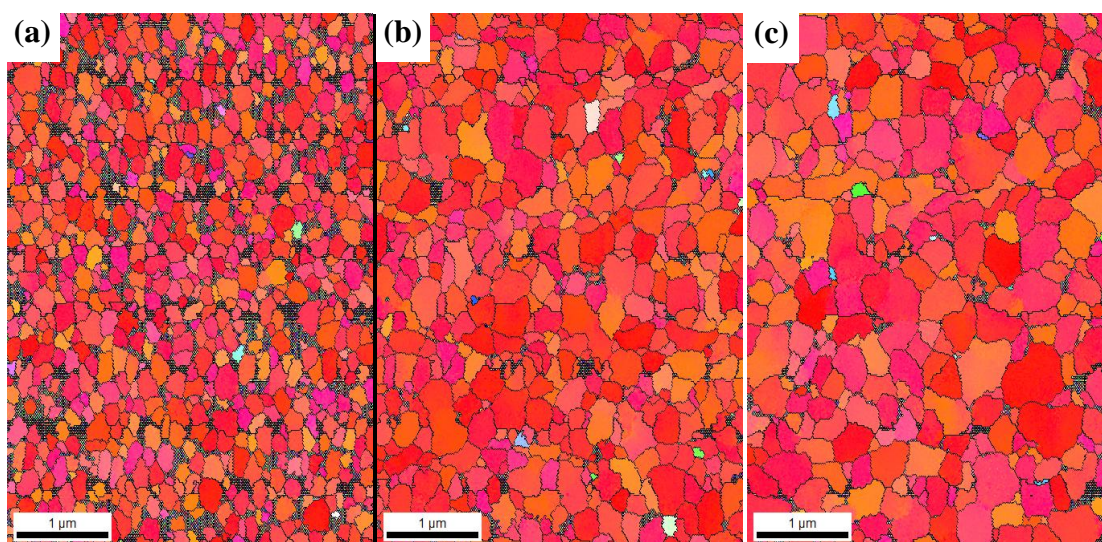


Figura 104- Mapa IPF evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [0001] demonstrando que os filmes apresentam elevada textura no plano basal. (filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).

As análises por DRX também demonstraram orientação preferencial do crescimento dos grãos ao longo dos filmes (Figura 105), representada pela presença do pico de difração com maior intensidade, localizado na posição $2\theta = 34,4^\circ$, relativa ao plano (002) da estrutura wurtzite, embora os filmes depositados durante 15 e 60 minutos, também tenham apresentado outras posições dos picos.

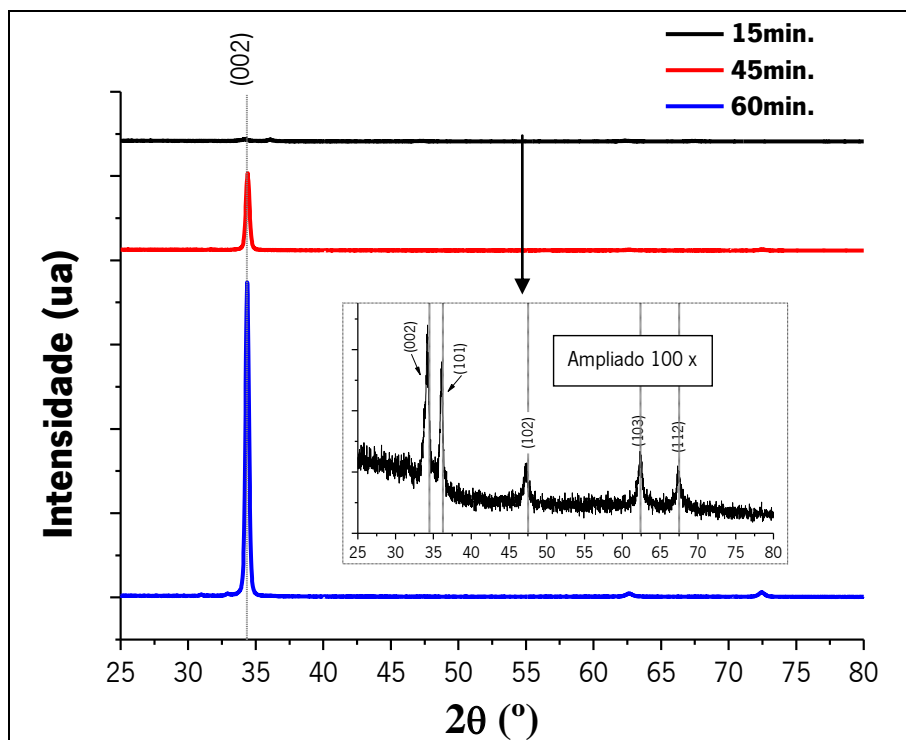


Figura 105- Difratoograma obtido por DRX evidenciando a orientação cristalográfica preferencial segundo o plano (002) demonstrando que os filmes apresentam elevada textura no plano basal. (filmes de ZnO:Al depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).

Através das análises EBSD também foi possível constatar a influência do tempo de deposição na morfologia dos filmes. Com base no estudo da distribuição Gaussiana do tamanho dos grãos, verificou-se que existe um aumento do tamanho do grão relativamente ao incremento do tempo de deposição, tendo sido obtidos os valores médios de tamanho de grãos de 109 nm, 146 nm e 161 nm, para tempos de deposição de 15, 45 e 60 minutos, respetivamente (Figura 106).

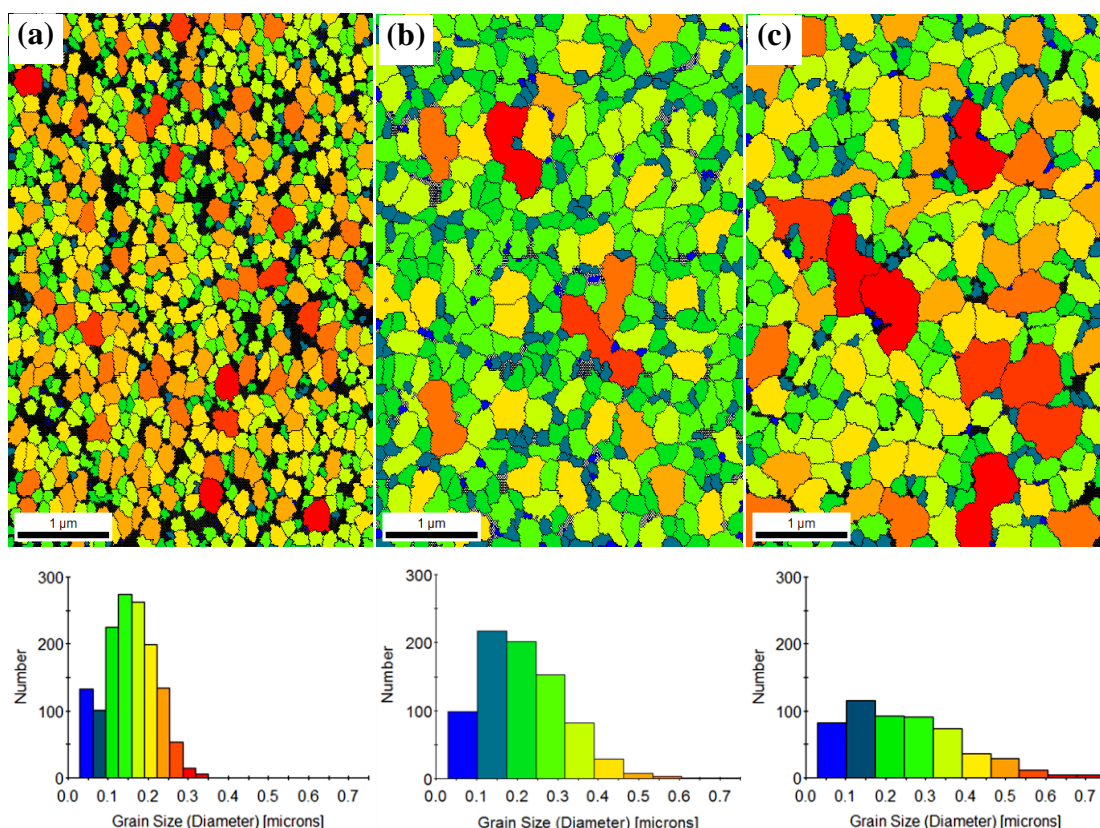


Figura 106 – Mapa demonstrativo do tamanho de grãos da superfície de filmes de ZnO:Al evidenciando a influência do tempo de deposição. (filmes depositados à temperatura de 250 °C com bias = 75 V, durante: (a) 15 minutos; (b) 45 minutos; (c) 60 minutos).

Pela análise dos difratogramas obtidos por DRX, também é possível determinar a dimensão média linear dos grãos (g) no filme, através da fórmula de Debye-Scherrer. Neste caso, foi considerado para os cálculos de tamanho de grão, o pico de difração correspondente ao plano (002), tendo sido obtidos os valores de 213 nm, 260 nm e 281 nm para tempos de deposição de 15, 45 e 60 minutos, respetivamente. Os valores de tamanho de grão determinados pelos difratogramas de DRX demonstraram-se superiores aos determinados por EBSD. Nem sempre os resultados de DRX e EBSD podem ser diretamente comparáveis, porque os raios X são capazes de penetrar consideravelmente a amostra em profundidade, obtendo-se por conseguinte, a média de informação a partir de um volume muito maior, ao passo que o método de análise por EBSD recolhe informações principalmente a partir da camada superficial do filme [150]. Além disso, poderão existir grãos na superfície dos filmes que não tenham sido indexados (durante as análises por EBSD), o que não contribuirão para os resultados.

As análises EBSD, (Figura 107) em concordância com as análises de DRX (Figura 108), também permitiram analisar a influência da temperatura de deposição nas propriedades dos filmes. O filme depositado com uma temperatura de 250 °C, Figura 107 (A), apresentou elevada textura, evidenciada pela orientação preferencial dos grãos segundo a direção [0001] (referenciados pela cor vermelha). Em contrapartida, os grãos presentes no filme depositado à temperatura ambiente, Figura 107 (B), apresentaram orientações aleatórias, evidenciadas pela variedade de cores que definem cada grão.

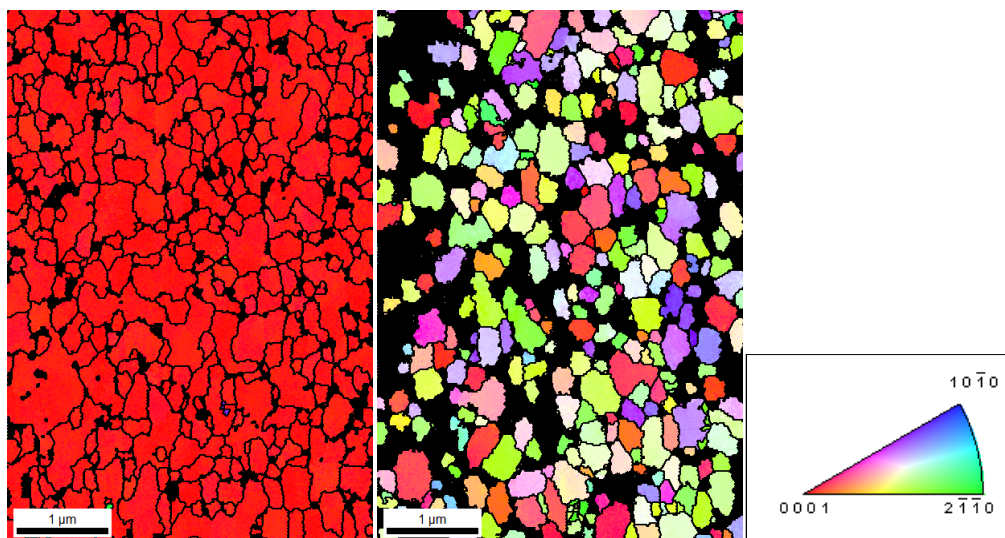


Figura 107 - Mapa IPF evidenciando a influência da temperatura de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al depositados a temperatura de 250 °C (A) e a temperatura ambiente (B) (filmes depositados durante 60 minutos com bias = 50 V).

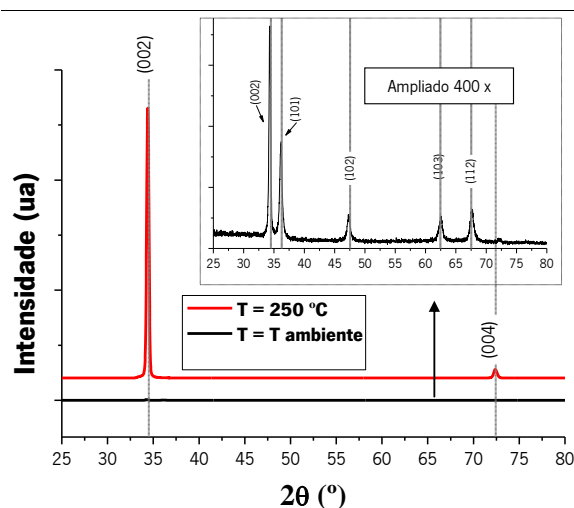


Figura 108 - Difratoograma obtido por DRX evidenciando a influência da temperatura de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al (filmes depositados durante 60 minutos com bias = 50 V).

As análises estruturais dos filmes por DRX demonstraram ainda que todos os filmes de ZnO:Al analisados por este estudo apresentaram picos de difração em posições coincidentes aos picos de difração do ZnO de estrutura hexagonal do tipo wurtzite de acordo com a com a carta ICDD nr. 01-070-8070. Relativamente à influência da aplicação do potencial bias ao substrato, verificou-se que os filmes depositados à temperatura ambiente com aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato com valores entre 25 e 50 V são os que apresentam maior ordenação no crescimento dos grãos, pois nestes casos, o pico de difração mais intenso aparece na posição $2\theta \approx 34,4^\circ$, relativa ao plano (002). Este fato ocorre para todos os tempos de deposição. Relativamente à ausência da aplicação do potencial bias, os filmes mais finos apresentam orientações de grãos aleatórias, no entanto, com o aumento do tempo de deposição a partir de 45 minutos, os grãos têm mais tempo para se ordenarem e começam a posicionarem-se com uma orientação preferencial segundo o plano (002). Com aplicações de bias acima de 75 V, os filmes tornam a evidenciar falta de ordenamento das posições dos grãos. Os filmes depositados à 250 °C apresentaram orientação preferencial da posição dos grãos segundo o plano (002) em todos os tempos de deposição, no entanto, para aplicação de bias com valor de 75 V, a intensidade dos picos diminui e surgem outros picos de difração. Com o aumento da aplicação do bias para 100 V, os grãos voltam a ordenarem-se para posições onde o plano (002) é predominante.

De modo a verificar o efeito da variação dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas dos filmes, procederam-se aos testes de espectroscopia e de condutividade elétrica. Na Figura 109 estão apresentados os resultados da transmitância média (550 – 750 nm) e da condutividade elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente evidenciando a influência do tempo de deposição e da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato.

Para os filmes depositados à temperatura ambiente, ficou constatado que a transmitância varia pouco face à aplicação do potencial bias ao substrato. A exceção ocorreu para o filme onde o tempo de deposição elevado (60 minutos) associado a uma aplicação do potencial bias também elevada (100 V) levou a uma degradação morfológica, estrutural e consequentemente, ótica e elétrica, onde se verificou um decréscimo abrupto do valor destas propriedades. Neste caso, os grãos cresceram com orientação preferencial segundo os planos prismático e piramidal (Figura 110). Como mencionado anteriormente, os filmes com estrutura hexagonal apresentam

eixo ótico coincidente com o eixo c da estrutura, o que quer dizer que as ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo deste eixo, terão a mesma velocidade independentemente da direção de polarização. Ao longo dos outros eixos cristalográficos, a velocidade da luz varia com a polarização, dando origem ao fenômeno de birrefringência [113].

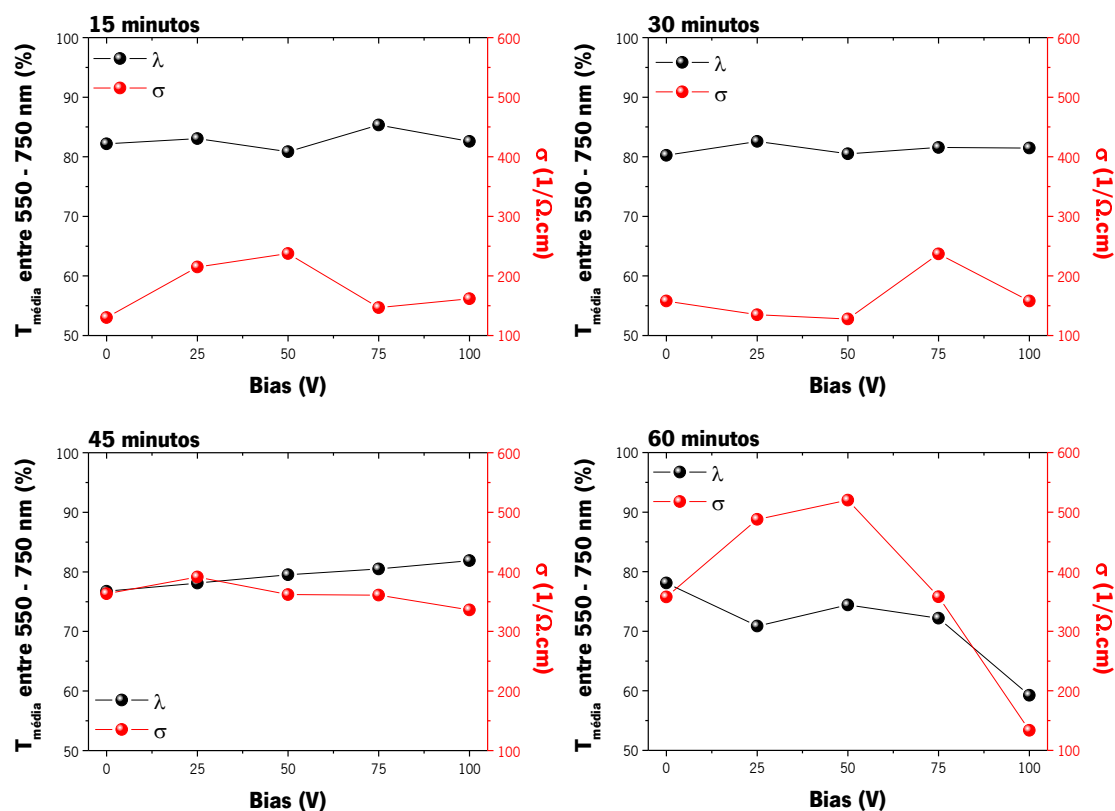


Figura 109 – Resultados da transmitância e da condutividade elétrica dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente evidenciando a influência do tempo de deposição e da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato.

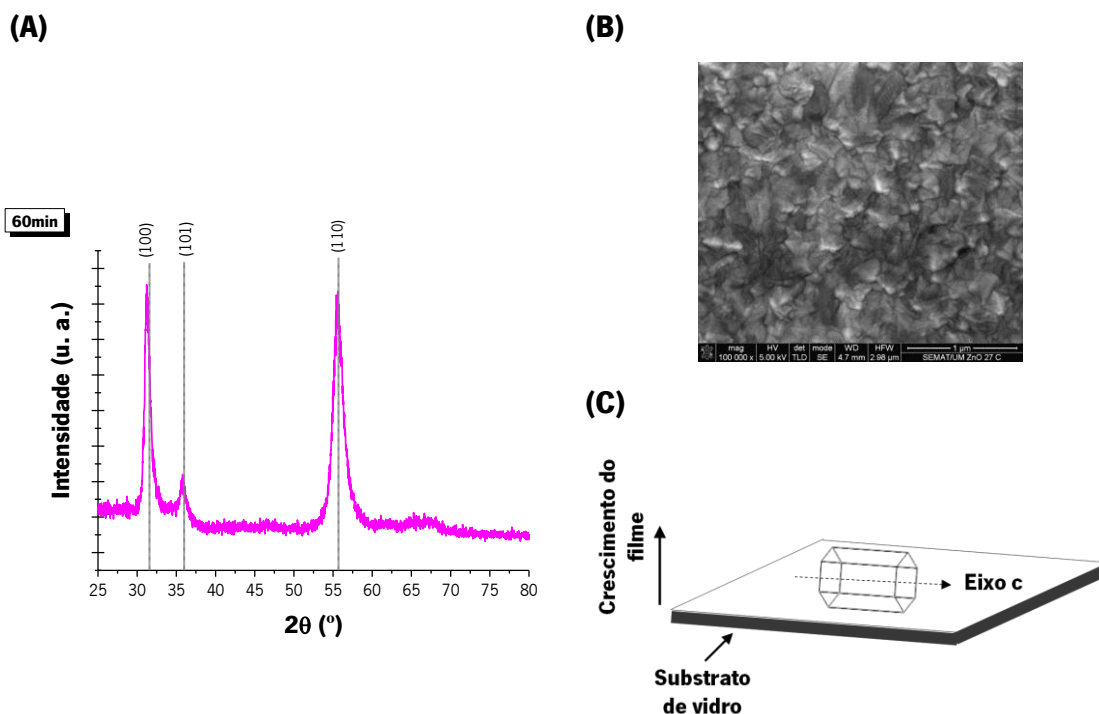


Figura 110 – Filme de ZnO:Al depositado à temperatura ambiente durante 60 minutos e com uma aplicação do potencial bias ao substrato de 100 V demonstrando: (A) o difratograma onde mostra o crescimento preferencial dos grãos segundo os planos (100), (101) e (110), (B) a morfologia superficial obtida por estes parâmetros de deposição, indicando degradação, (C) um esquema representativo deste tipo de crescimento de grão, evidenciando a posição do eixo ótico paralela ao substrato.

Relativamente ao tempo de deposição, os filmes mais finos apresentaram maior transmitância e maior valor de energia da banda proibida. Como pode ser visto na Figura 111, com o aumento do tempo de deposição, percebe-se que o efeito da interferência é maior, evidenciado pela presença de um maior número de franjas, ou seja, quanto maior o número de franjas, maior será a espessura do filme. Neste caso, ocorre uma maior dispersão da luz e perda de coerência dos feixes refletidos. No caso do filme depositado à 250 °C, também se verifica que o filme mais fino é mais transparente. Neste caso, constatou-se que há uma diminuição do efeito da interferência no filme mais espesso demonstrado pela fraca ondulação das franjas. Este efeito pode ser explicado pela presença de heterogeneidade na espessura do filme, bem como da sua rugosidade, o que faz com que a luz seja mais dispersa do que refletida. Os filmes depositados à temperatura de 250 °C apresentaram maior valor de energia da banda proibida do que os filmes

depositados à temperatura ambiente. O filme mais espesso (60 minutos) depositado à temperatura ambiente apresenta um desvio no limiar de absorção para o infravermelho, contudo, para o filme depositado a uma temperatura de 250 °C o efeito de Burstein-Moss anula este desvio. Os filmes mais condutores têm um maior desvio no limiar de absorção para o UV, indicando que o valor da energia da banda proibida aumenta devido ao efeito de Burstein-Moss.

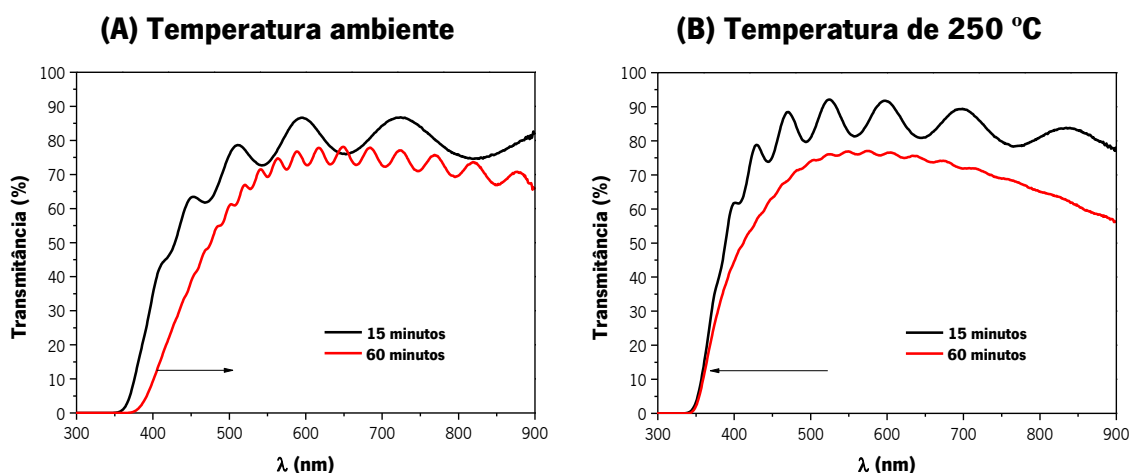


Figura 111 – Espectros de transmitância evidenciando a influência do tempo de deposição dos filmes de ZnO:Al (A) depositado à temperatura ambiente e (B) à 250 °C, durante 15 e 60 minutos e com uma aplicação do potencial bias ao substrato de 50 V.

O valor da condutividade dos filmes depositados à temperatura ambiente, variam de forma distinta face a diferentes tempos de deposição e diferentes aplicações do potencial bias ao substrato. Está apresentado na

Tabela 28 um resumo da relação entre o tempo de deposição e a aplicação do bias indicando quais os filmes mais condutores e mais cristalinos. A cristalinidade dos filmes foi considerada com base na maior intensidade relativa da posição do pico de difração segundo o plano (002).

À exceção do filme cuja deposição decorreu durante 30 minutos, todos os outros filmes demonstraram que a sua eficiência na condução elétrica é maior nos filmes que receberam aplicação do bias ao substrato com valores entre 25 e 50 V e, consequentemente é entre estes valores que se encontram os filmes com melhores estruturas cristalinas. Também se verificou que a eficiência da condutividade elétrica é maior nos filmes mais espessos (à exceção do filme que recebeu aplicação do potencial bias ao substrato com valor de 100 V, neste caso, já se

verificou uma diminuição abrupta nos valores das propriedades óticas e elétricas). Como referido, os filmes mais espessos possuem grãos maiores e consequentemente, uma menor dispersão entre as suas fronteiras. As fronteiras de grãos possuem uma estrutura atômica com elevado grau de desordem e ligações incompletas formando uma região com grande número de defeitos que funcionam como barreiras de potencial onde os portadores ficam retidos, causando assim o decréscimo da mobilidade. No entanto, o efeito da dispersão das fronteiras de grãos na mobilidade dos portadores livres só tem validade se o tamanho de grão for aproximadamente da mesma ordem do livre percurso médio dos portadores de carga [40].

Tabela 28 - Influência do tempo de deposição e da aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato na condutividade elétrica e cristalinidade dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente.

Tempo de deposição	Filmes mais condutores	Filmes mais cristalinos
15 Minutos	Bias = 50 V	Bias = 25 V
30 Minutos	Bias = 75 V	Bias = 50 V
45 Minutos	Bias = 25 V	Bias = 25 e 50 V
60 Minutos	Bias = 50 V	Bias = 25 V

Relativamente ao efeito da temperatura do substrato, verificou-se que os filmes depositados à temperatura de 250 °C são melhores condutores elétricos que os filmes depositados à temperatura ambiente. As propriedades estruturais dos filmes estão relacionadas com o efeito da temperatura de deposição. Os filmes com melhores propriedades estruturais possuem melhores propriedades elétricas, como pode ser verificado na Figura 112 (A) e na Figura 113.

Relativamente ao tempo de deposição, o valor da condutividade elétrica aumenta com o aumento do tempo de deposição (Figura 112 (A)). Como foi explicado anteriormente o efeito do tempo de deposição nas propriedades elétricas dos filmes (condução elétrica e mobilidade dos portadores de carga), pelo mecanismo de dispersão nas fronteiras de grãos [21,143,144]. Ao aumento da condutividade elétrica dos filmes, está associado um aumento da sua concentração de portadores de carga e um aumento da mobilidade dos portadores, à exceção dos filmes mais espessos (depositados durante 60 minutos), onde se verificou uma diminuição do valor dos

portadores de carga. Como já referido anteriormente, os filmes mais espessos apresentam heterogeneidade ao longo da sua espessura, bem como descontinuidades (vazios) na sua superfície, o que pode influenciar os resultados obtidos nas medidas de efeito Hall. Algumas condições são fundamentais para que os resultados da medida de efeito de Hall sejam coerentes [6,121]. A amostra deve ser plana e de espessura uniforme, homogênea e isotrópica e a sua superfície deve ser completamente contínua.

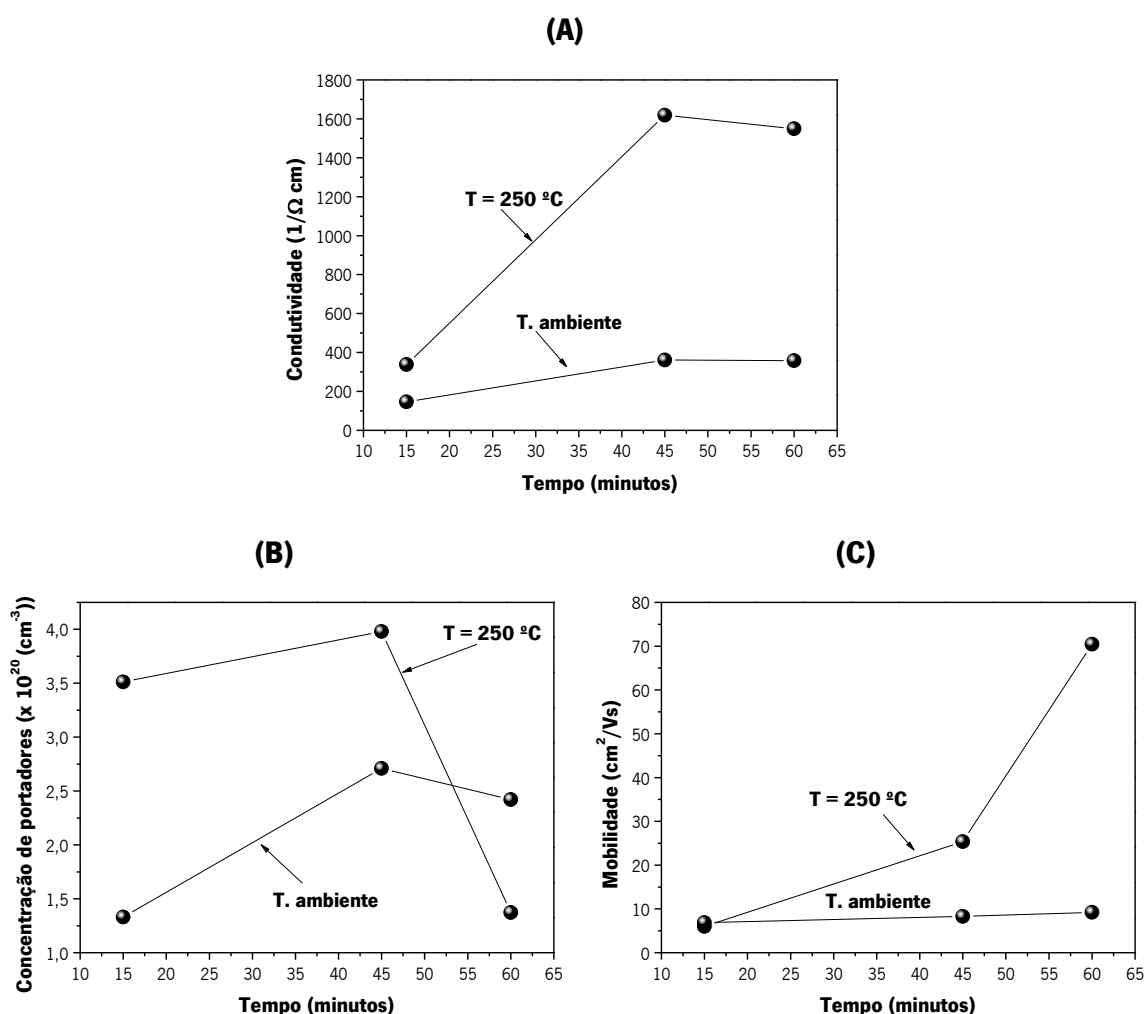


Figura 112 - Influência da temperatura do substrato e do tempo de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de ZnO:Al depositados durante 15 minutos com aplicação do potencial bias ao substrato de 75 V: (A) condutividade, (B) concentração de portadores, (C) mobilidade dos portadores de carga.

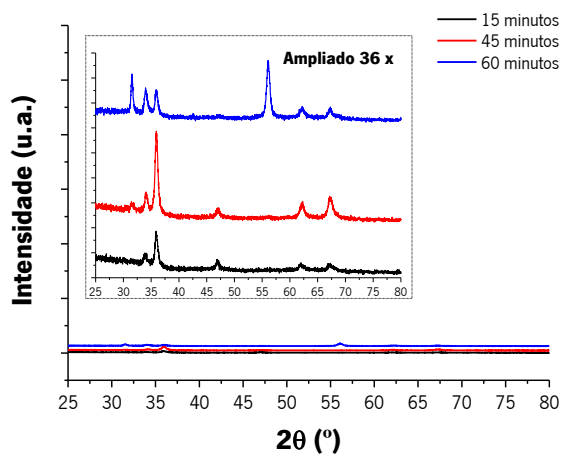
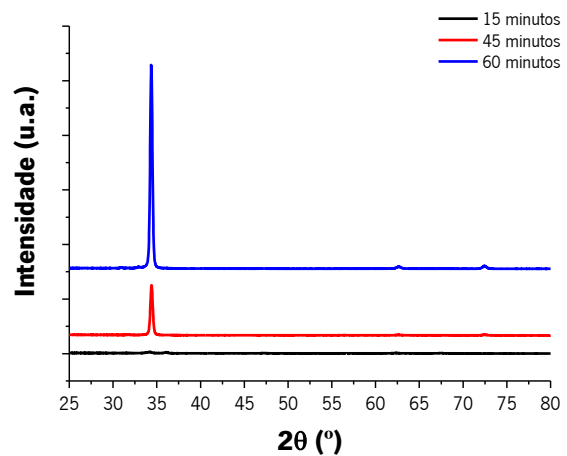
(A) Temperatura ambiente**(B) Temperatura de 250 °C**

Figura 113 - Difrátogramas de raios X evidenciando a influência da temperatura e do tempo de deposição na orientação cristalográfica de grãos em superfície de filmes de ZnO:Al. (filmes depositados durante 15, 45 e 60 minutos com bias = 75 V).

Relativamente aos testes de nanoindentação para a determinação da dureza e do módulo de Young dos filmes, verificou-se que nos resultados obtidos existe um erro associado à heterogeneidade superficial dos filmes (rugosidade, colunas, zonas de menor densidade entre as colunas e possíveis descontinuidades (vazios)).

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES

Este trabalho decorreu com o objetivo de se caracterizar filmes semicondutores óxidos transparentes de ZnO:Al, bem como estudar a influência dos parâmetros de deposição nas suas propriedades morfológicas e estruturais e de que modo estas propriedades estão relacionadas com as propriedades óticas e elétricas dos filmes. Também foram realizados ensaios de nanoindentação de modo a caracterizar as propriedades mecânicas dos filmes.

A deposição física em fase de vapor pela técnica de pulverização catódica por magnetron foi o método utilizado na produção dos filmes. Foi utilizado um alvo composto de ZnO:Al₂O₃. Os principais parâmetros de deposição estudados foram:

- Tempo de deposição
- Aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato
- Temperatura do substrato

Neste trabalho, foram analisados 32 filmes, no entanto, nem todos pelas mesmas técnicas de caracterização. As técnicas de caracterização utilizadas foram MEV, EBSD, DRX, espectrofotometria de transmitância ótica na região UV-Vis e NIR, condutividade elétrica pelo método de quatro pontas e efeito de Hall, e testes mecânicos de nanoindentação.

Numa primeira fase do trabalho, foi analisada a morfologia dos filmes, podendo-se concluir que esta sofre modificações microestruturais face à alteração dos parâmetros de deposição. O tamanho dos grãos cristalinos aumenta com o aumento do tempo de deposição, sendo que esta condição foi verificada tanto em filmes depositados à temperatura ambiente como à temperatura de 250 °C. Os filmes depositados à temperatura ambiente mostraram que com uma aplicação do potencial bias ao substrato com valor acima de 75 V há uma modificação na morfologia dos filmes evidenciada pela compactação dos grãos, sendo esta condição verificada para todos os tempos de deposição. A morfologia do filme depositado durante 60 minutos e com uma aplicação do bias = 100 V demonstrou uma certa degradação dos grãos, que foi verificada posteriormente pelo posicionamento preferencial dos grãos segundo os planos prismático e piramidal (paralelo ao substrato), ao contrário do que é expectável no crescimento do ZnO, que tende a crescer preferencialmente segundo o plano basal (perpendicular ao substrato).

A influência da variação aplicação do potencial negativo (bias) ao substrato nos filmes depositados à temperatura de 250 °C não foi tão conducente como verificado nos filmes depositados à temperatura ambiente. Não foram encontradas variações relevantes nas morfologias dos filmes depositados durante 15 minutos, face à aplicação do bias. No entanto, nas deposições com maior tempo de deposição (45 e 60 minutos), foram verificadas morfologias evidenciando o aumento da densidade dos filmes e consequente compactação dos grãos para valores de bias mais elevados. Comparativamente ao efeito da temperatura ao substrato, os grãos dos filmes depositados à temperatura ambiente apresentaram uma morfologia com geometria cônica e bacilar, enquanto que os filmes depositados a 250 °C apresentam uma geometria piramidal evidenciada pelo facetamento dos grãos. Além disso, através da seção de corte dos filmes, verificou-se que os filmes depositados a baixas temperaturas apresentam uma estrutura colunar menos dominante evidenciada por uma orientação aleatória das ilhas formadas pela união de núcleos, ao passo que os filmes depositados a 250 °C apresentam um ordenamento preferencial na evolução do crescimento do filme, bem como uma estrutura de grão mais alongada como informação sobre a fusão e coalescência dos núcleos.

Em relação às análises por EBSD, concluiu-se que é uma técnica adequada para a caracterização microestrutural dos filmes de ZnO:Al. Através da utilização desta técnica verificou-se que primeiramente é requerida uma preparação específica da superfície do filme a ser analisada. Em concordância com as análises morfológicas, verificou-se o aumento do tamanho dos grãos com o aumento do tempo de deposição. Relativamente ao efeito da temperatura no substrato, verificou-se que o filme depositado à temperatura de 250 °C é muito mais texturado e cristalino que o filme depositado à temperatura ambiente, cujo crescimento dos grãos se desenvolveu de forma aleatória, sem uma direção preferencial.

As análises estruturais dos filmes por DRX demonstraram que todos os filmes de ZnO:Al apresentaram picos de difração em posições coincidentes aos picos de difração do ZnO de estrutura hexagonal do tipo wurtzite de acordo com a com a carta ICDD nr. 01-070-8070. Neste caso, foram considerados filmes com maior cristalinidade os que apresentaram crescimento de grão com orientação preferencial segundo o plano (002). Os filmes depositados à temperatura ambiente com melhores propriedades estruturais são os que receberam aplicação do potencial bias ao substrato com valores entre os 25 e os 50 V. Nos filmes depositados à temperatura de 250 °C, verificou-se que há um incremento da cristalinidade com o aumento do bias até 50 V;

para valores de bias de 75 V os filmes apresentam menor cristalinidade evidenciada pela diminuição da intensidade do pico de difração relativa ao plano (002) e devido à presença de vários picos de difração. Para bias de 100 V, verifica-se novamente o aumento da cristalinidade dos filmes. Comparativamente ao efeito da temperatura, os filmes depositados à 250 °C apresentaram melhores propriedades estruturais que os filmes depositados à temperatura ambiente, concomitantemente com os resultados obtidos por EBSD.

Por espectroscopia ótica na região UV-vis concluiu-se que os filmes mais finos (obtidos com menor tempo de deposição) são mais transparentes que os filmes mais espessos, tendo sido verificada esta condição nos filmes depositados à temperatura ambiente (85,32%) e à temperatura de 250 °C (86,01%). O valor da transmitância não varia consideravelmente face à aplicação do potencial bias ao substrato, a não ser para o filme depositado à temperatura durante 60 minutos e com uma aplicação do bias = 100 V que demonstrou degradação ótica, explicada pela posição do crescimento dos grãos segundo os planos piramidal e prismático, comprovados pelos testes de DRX. Também verificou-se que a transmitância não sofreu grandes variações sob o efeito da aplicação da temperatura ao substrato. Em resumo, e à exceção do filme depositado durante 60 minutos e com uma aplicação do bias de 100 V, os filmes demonstraram-se bastante transparentes com valores de transmitância não inferior a 70%.

Através dos testes de condutividade elétrica, concluiu-se que os filmes mais espessos são melhores condutores devido à minimização da dispersão das fronteiras de grãos. Esta condição foi verificada tanto em filmes depositados à temperatura ambiente como em filmes depositados a 250 °C. A variação da aplicação do potencial bias ao substrato nos filmes depositados à temperatura ambiente, deu origem a filmes com diferentes microestruturas, tendo sido constatado que as melhores propriedades estruturais foram obtidas com bias entre 25 e 50 V. Esta melhoria na cristalinidade reflete-se no aumento da condutividade elétrica. Esta afirmação é comprovada quando se comparam os filmes depositados à temperatura ambiente e com temperatura de 250 °C. Os filmes depositados com temperatura mais elevada apresentaram melhores propriedades estruturais, bem como melhores propriedades elétricas, tendo sido obtido o valor mais elevado de condutividade igual a $1618,4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ no filme depositado durante 45 minutos e com bias de 75 V.

Relativamente aos testes mecânicos por nanoindentação, os filmes mais finos foram os que apresentaram maior valor de dureza, no entanto, com o aumento da espessura dos filmes,

verificou-se um aumento do desvio padrão, sugerindo que os filmes mais espessos apresentam uma superfície mais irregular, o que pode ter influenciado os valores obtidos. Os filmes que apresentaram maior valor de módulo de Young foram os filmes depositados durante 45 minutos. Deste estudo também foi possível verificar que os filmes depositados à temperatura ambiente apresentam valores de dureza e de módulo de Young maiores do que os filmes depositados à temperatura de 250 °C. Os valores de dureza obtidos neste estudo variam entre 8,1 e 12 GPa. Os valores encontrados na literatura para a dureza do ZnO variam entre 8 a 10,2 GPa [147–149]. Os valores de módulo de Young obtidos neste estudo variam entre 112 e 144 GPa. Os valores encontrados na literatura para o módulo de Young do ZnO variam entre 110 a 154 GPa [147–149].

Relativamente ao parâmetro polarização do substrato (bias) (filmes obtidos à temperatura ambiente) verifica-se que a dureza é mais elevada no filme que teve uma aplicação do potencial de polarização no substrato de 25 V. No entanto, neste resultado o desvio padrão é maior que nos outros resultados, sugerindo que rugosidade do filme e outras descontinuidades superficiais podem ocasionar variações na medição das propriedades por este método. Um modo de se eliminar este efeito seria aumentar a profundidade de indentação, no entanto existe a possibilidade de se obter informação das propriedades do conjunto filme/substrato. O valor do módulo de Young assume um valor mais baixo (102 GPa) no filme onde a polarização negativa aplicada ao substrato é de 25 V. Neste resultado também se verificou que o desvio padrão é maior, confirmando a heterogeneidade superficial do filme. Os valores de dureza obtidos neste estudo variam entre 10,1 e 13,1 GPa. Os valores encontrados na literatura para a dureza do ZnO variam entre 8 a 10,2 GPa [147–149]. Os valores de módulo de Young obtidos neste estudo variam entre 102 e 135 GPa. Os valores encontrados na literatura para o módulo de Young do ZnO variam entre 110 a 154 GPa [147–149].

SUGESTÕES E PERSPETIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Os filmes produzidos para este trabalho, apresentaram propriedades óticas, elétricas e mecânicas para que possam ser integrados como elétrodos em sistemas fotovoltaicos. Um requisito a ter em conta na produção dos filmes com este propósito, é baixar os custos de produção. Os filmes produzidos no âmbito desta tese apresentaram espessura elevada⁵ o que faz com que a sua produção seja mais dispendiosa. Deste modo, pressupõe-se que filmes mais finos também apresentem eficiência sendo como a primeira sugestão, a produção de filmes mais finos. Além disso, existem vários estudos que verificaram que outros parâmetros do processo de deposição como a pressão, a potência e composição do gás de trabalho são determinantes nas propriedades do ZnO:Al. Deste modo, a segunda sugestão vai de encontro à experimentação e refinação de novos parâmetros de deposição na verificação da influência destes na eficiência de filmes de ZnO:Al mais finos.

Os filmes CIGS podem apresentar um desafio para análises por EBSD pois estes materiais possuem uma estrutura tetragonal calcopirite que exhibe uma pseudo-simetria cúbica. Neste sentido, é necessário um estudo rigoroso dos padrões de difração a fim de determinar com precisão a orientação cristalográfica dos grãos [151]. A pseudosimetria corresponde à existência de orientações em diferentes estruturas cristalinas que produzem padrões EBSD que são indistinguíveis no processo de indexação [1,152]. Se os sistemas cristalográficos tetragonal e ortorrômbico tiverem parâmetros de rede próximos, produzem padrões EBSD semelhantes. Para a identificação da verdadeira estrutura cristalina, é necessário que o sistema EBSD seja capaz de determinar pequenas diferenças nas posições das bandas do padrão, as quais distinguem qual das duas estruturas corresponde ao padrão cristalino [1]. É com base nesta publicação que se deixa a sugestão para realizar uma investigação mais profunda aos filmes CIGS e outros materiais que apresentem pseudo-simetria, utilizando a técnica de EBSD, de modo a refinar e otimizar os parâmetros da técnica.

⁵ A realização da produção de filmes de ZnO:Al mais espessos vão de encontro ao propósito de poderem ser analisados pela técnica de EBSD.

REFERÊNCIAS

- [1] Rui Miguel Moreira Tomé da Rocha, Caracterização Microestrutural de Materiais: Métodos Experimentais em EBSD, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, (Dissertação de Mestrado), 2009.
- [2] N. DasGupta, A. DasGupta, Semiconductor Devices: Modelling and Technology, Limited, Prentice-Hall of India Private, New Delhi, 2004.
- [3] S.O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, McGraw-Hill, 2001.
- [4] A.-E. Becquerel, Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons, Comptes Rendues. 561 (1839).
- [5] G.M. Masters, Renewable and Efficient Electric Power Systems, Wiley-Interscience, 2004.
- [6] M.F.F.V. de Castro, Optimização do processo de tratamento térmico em atmosfera de hidrogénio para revestimentos de óxido de titânio dopados com nióbio, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, (Dissertação de Mestrado) 2011, n.d.
- [7] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Ltd, John Wiley & Sons, 2003.
- [8] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 47), Prog. Photovolt Res. Appl. 24 (2016) 3–11.
- [9] J. Zhao, A. Wang, F. Yun, G. Zhang, D.M. Roche, S.R. Wenham, et al., 20,000 PERL silicon cells for the “1996 world solar challenge” solar car race., Prog. Photovoltaics. 5 (1997) 269–276.
- [10] S. Zhang, X. Pan, H. Jiao, P.J. Verlinden, 335 watt world record p-type mono-crystalline module with 20.6% efficient PERC solar cells, IEEE J. Photovoltaics. 6 (2015) 1–8.
- [11] L. Mattos, S. Scully, M. Syfu, E. Olson, L. Yang, C. Ling, et al., New module efficiency record: 23.5% under 1-sun illumination using thin-film single-junction GaAs solar cells, in: Proc. 38th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 2012.
- [12] First solar achieves world record 18.6 % thin film module conversion efficiency, First Sol. Press Release. (2015).
- [13] Sugimoto H., High efficiency and large volume production of CIS-based modules, in: 40th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Denver, 2014.
- [14] <http://www.miasole.com>, (n.d.).

-
- [15] TEL solar press release, (2014).
- [16] J.N. Duenow, T.A. Gessert, D.M. Wood, B. Egaas, R. Noufi, T.J. Coutts, Investigation of ZnO:Al Doping Level and Deposition Temperature Effects on CIGS Solar Cell Performance, MRS Proc. 1012 (2007).
- [17] Arthur José Gerbasi da Silva, Investimento de Empresas de Petróleo em Energia Fotovoltaica: Caso da BP Solar e Motivações da Petrobrás, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, (Dissertação de Mestrado), 2006.
- [18] Solar CIGS, (n.d.). https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_solar_CIGS (accessed March 22, 2016).
- [19] Solarserver, (n.d.). <http://www.solarserver.com/solar-magazine/solar-energy-system-of-the-month/photovoltaic-production-in-the-cigsfab-integrated-factories-provide-competitive-solar-electricity.html>. Fonte da imagem: Manz AG (accessed March 22, 2016).
- [20] Renewable-energy-sources, (n.d.). <http://www.bine.info/en/topics/renewable-energy-sources/photovoltaics/news/duennschicht-module-guenstiger-produzieren/> (accessed March 30, 2016).
- [21] M. Grundmann, The Physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications, Springer, USA, 2006.
- [22] K. Baedeker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, Ann Phys. 22 (1907) 749 – 766.
- [23] G. Exarhos, X.-D. Zhou, Discovery based design of transparent conducting oxide films, Thin Solid Films. 515 (2007) 7025–7052.
- [24] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, Thin Solid Films. 516 (2008) 5822–5828.
- [25] T. Minami, Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications, Thin Solid Films. 516 (2008) 1314–1321.
- [26] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films. 445 (2003) 263–267.
- [27] T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, Electrical Conduction Mechanism of Highly Transparent and Conductive ZnO Thin Films, MRS Proc. MRS Proc. 666 (2001).
- [28] Tadatsugu Minami, New n-Type Transparent Conducting Oxides, MRS Bull. 25 (2000)
-

- 38–44.
- [29] V.A. Coleman, C. Jagadish, Basic Properties and Applications of ZnO, in: Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures - Process. Prop. Appl., Elsevier, 2006: pp. 1–20.
- [30] C.W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc.* 47 (1935).
- [31] H. Braekken, C. Jore, *Det Norske Videnskabers Skrifter*, Norwegian Sci. Scripts. NR8 (1935) 1.
- [32] Ü. Özgür, Y. Alivov I., C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005).
- [33] M.E.L. Sabino, Desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores e transparentes de ZnO para aplicações em células solares, Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais, (Dissertação de Mestrado), 2007.
- [34] R.J. Elliott, Intensity of Optical Absorption by Excitons, *Phys. Rev.* 108 (1957).
- [35] G. Wannier, No Title, *Phys. Rev.* 52 (1937).
- [36] L.P. Schuler, Properties and Characterization of Sputtered ZnO, University of Canterbury Christchurch, New Zealand, (Tese de Doutorado), 2008.
- [37] D. Köhl, The influence of energetic bombardment on the structure formation of sputtered zinc oxide films - Development of an atomistic growth model and its application to tailor thin film properties, Publikationsserver der RWTH Aachen University (Tese de Doutorado), 2011.
- [38] M. Chaves, Efeito da Pressão em Filmes Finos de ZnO:Al por RF Magnetron Sputtering Reativo, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, (Dissertação de Mestrado), 2014.
- [39] Zinc Oxide, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (accessed March 29, 2016).
- [40] N. dos S. Ferreira, Deposição e Caracterização de Filmes de Óxido de Zinco Dopados com Alumínio, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, (Dissertação de Mestrado), 2008.
- [41] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, et al., Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature, *J. Cryst. Growth.* 274 (2005) 474–479.
- [42] W. Zhang, Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells, RWTH Aachen University, (Dissertação de Mestrado), 2012.

-
- [43] G.P. Gonçalves, Filmes finos de óxido de índio e zinco e sua aplicação em díodos orgânicos emissores de luz, Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, (Tese de Doutorado), 2011.
- [44] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 362.
- [45] C.A.C.M. Dias, Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Rio de Janeiro, (Dissertação de Mestrado), 2005.
- [46] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J.Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) 3097–3108.
- [47] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer Series in Materials Science, 2008.
- [48] V.D. Falcão, Estudo de Filmes Finos Transparentes e Condutores de ZnO para Aplicação em Células Solares de Si, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, (Dissertação de Mestrado), 2012.
- [49] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, et al., Carrier concentration dependence of band gap shift in nn-type ZnO:Al films, *J. Appl. Phys.* 101 (2007).
- [50] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1875–1877.
- [51] S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, et al., Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 378–384.
- [52] W. Beyer, J. Hupkes, H. Stiebig, Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics, *Thin Solid Films.* 516 (2007) 147–154.
- [53] M.V. Castro, M.F. Cerqueira, L. Rebouta, P. Alpuim, C.B. Garcia, G.L. Júnior, et al., Influence of hydrogen plasma thermal treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by dc magnetron sputtering, *Vacuum.* 107 (2014) 145–154.
- [54] K. Zhu, Y. Yang, W. Song, Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering, *Mater. Lett.* 145 (2015) 279–282.
-

-
- [55] A. Purohit, S. Chander, A. Sharma, S.P. Nehra, M.S. Dhaka, Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 49 (2015) 51–58.
- [56] B. Ayachi, T. Aviles, J.-P. Vilcot, C. Siona, Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 53–58.
- [57] Q. Shi, M. Dai, S. Lin, H. Hou, C. Wei, F. Hu, Effect of sputtering conditions on growth and properties of ZnO:Al films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 25 (2015) 1517–1524.
- [58] M. Kusayanagi, A. Uchida, N. Oka, J. Jia, S. Nakamura, Y. Shigesato, Al-doped ZnO films deposited on a slightly reduced buffer layer by reactive dc unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 555 (2014) 93–99.
- [59] A. Spadoni, M.L. Addonizio, Effect of the RF sputtering power on microstructural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*. 589 (2015) 514–520.
- [60] X. Yan, W. Li, A.G. Aberle, S. Venkataraj, Investigation of the thickness effect on material and surface texturing properties of sputtered ZnO:Al films for thin-film Si solar cell applications, *Vacuum*. 123 (2016) 151–159.
- [61] S. Fernández, J.D. Santos, C. Munuera, M. García-Hernández, F.B. Naranjo, Effect of argon plasma-treated polyethylene terephthalate on ZnO:Al properties for flexible thin film silicon solar cells applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 133 (2015) 170–179.
- [62] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [63] N. Ashcroft, D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976.
- [64] Frederico Sodré Borges, *Elementos de cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.
- [65] S. Hall, B. McMahon, *International tables of crystallography*, Springer, 2005.
- [66] C. F. Gonçalves, *Novos Materiais: Síntese, Crescimento e Propriedades Físicas*, Departamento de Física da Universidade do Minho, Braga (Dissertação de Mestrado), 2005.
-

-
- [67] V. Kopský, Unified system of Hermman-Mauguin symbols for groups of material physics. 1 Groups with decomposable lattices, *Acta Crystallogr. A*62 (2006) 77–92.
- [68] D.W. Bennett, *Understanding Single-Crystal X-Ray Crystallography*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [69] J.T. de B. Lopes, *Estrutura e Propriedades dos Materiais; Estrutura Cristalina*, 2011. <https://jorgeteofilo.files.wordpress.com/2011/08/epm-apostila-capitulo031.pdf>.
- [70] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer, 2009.
- [71] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000.
- [72] “TSL OIM Analysis 5.2 Manual”, EDAX TSL, n.d.
- [73] H.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, Fourth, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [74] D. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, Noyes Publications, Westwood, 1998.
- [75] D. Smith, *Thin film deposition - Principles and practice*, McGraw-Hill, 1995.
- [76] S. Peter, Sputtering by ion bombardment theoretical concepts, in: *Sputtering by Part. Bombard. I Physiscal Sputtering Single Elem. Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [77] Gencoa: magnetron sputtering a customer focused company, (n.d.). http://www.gencoa.com/what_is_sputtering (accessed April 5, 2016).
- [78] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [79] A.F. Feil, *Deposição e caracterização de filmes finos de TiOx formados por DC Magnetron Sputtering reativo: estudo de transição estrutural*, Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, (Dissertação de Mestrado), 2006.
- [80] F.D. Oliveira, *Desenvolvimento de um Sistema Tridimensional para Deposição de Revestimentos em Próteses Ortopédicas*, Guimarães, 2010.
- [81] C. Legnani, *Propriedades de filmes finos de óxido de índio – estanho produzidos por “pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante*, Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, (Dissertação de Mestrado), 2002.
- [82] E.M.F. Ribeiro, *Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais*,
-

- Universidade do Minho, Guimarães, (Dissertação de Mestrado), 2003.
- [83] C.J.M. Tavares, Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo, Universidade do Minho, (Tese de Doutorado), 2002.
- [84] Sputtering Technology, (n.d.). <http://www.angstromsciences.com/sputtering-technology> (accessed March 5, 2016).
- [85] C. Zubizarreta, E. G-Berasategui, I. Ciarsolo, J. Barriga, D. Gaspar, R. Martins, et al., The influence of target erosion grade in the optoelectronic properties of AZO coatings growth by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* (2016). doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.147.
- [86] J. Thornton, The microstructure of sputter of deposited coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059 – 3065.
- [87] Robinson Figueroa Cadillo, Microestruturas em filmes finos de WO₃ - Aplicações em microbaterias, Universidade Estadual de Campinas . Instituto de Física Gleb Wataghin, (Tese de Doutorado), 2007.
- [88] J. Venables, Introduction to surface and thin films processes, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [89] Montecarlo, (n.d.). <http://www.pmt.usp.br/paulob/montecarlo/grao/> (accessed April 5, 2016).
- [90] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229–1249.
- [91] S. Kodambaka, S.V.. Khare, I. Petrov, J.E. Greene, Two-dimensional island dynamics: Role of step energy anisotropy, *Surf. Sci. Rep.* 60 (2006) 55–77.
- [92] <http://qa.ff.up.pt/fa/pdf/fa-t02.pdf>, (n.d.). <http://qa.ff.up.pt/fa/pdf/fa-t02.pdf> (accessed April 5, 2016).
- [93] A.L. de A. Rocha, Estudo Microanalítico da Precipitação de Micro e Nanopartículas Magnéticas em Ligas Diluídas de Cu-Co, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC, (Tese de Doutorado), 2007.
- [94] W. Wang, F. Zhu, W. Lai, J. Wang, G. Yang, J. Zhu, et al., Microstructure, magnetic properties and giant magnetoresistance of granular Cu-Co alloy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 32 (1990) 16.
- [95] R.T. and A. Blandin, Influence of Interactions Between Impurities on the Appearance of Magnetic Moments in Copper-Cobalt Dilute Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 397.

-
- [96] R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, John Wiley & Sons, Inc., Optoelectronics Research Centre University of Southampton, UK, 2007.
- [97] C.P.M. Sá, Caracterização Morfológica, Microestrutural e Microanalítica de Materiais por Microscopia Eletrônica de Varrimento e Microanálise por raios X, (2006).
- [98] FEI Company, The Nova NanoSEM User's Operation Manual, (2006).
- [99] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, EDIPUCRS - Porto Alegre, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Centro de Microscopia e Microanálises, 2007.
- [100] A.M. Maliska, Microscopia Eletrônica de Varredura, 2010. http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.
- [101] P. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, Electrons and their interaction with the specimen, in: Electron Microsc. Anal., Taylor and Francis, London, 2001.
- [102] Sample-Electron Interaction, (n.d.). <http://www.nanoscience.com/products/sem/technology-overview/sample-electron-interaction/> (accessed April 6, 2016).
- [103] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd ed., KluwerAcademic, Plenum Publishers, 2003.
- [104] D. Newbury, D. Joy, P. Echlin, C. Fiori, J. Goldstein, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1986.
- [105] L.F.G. Morales, R. Hinrichs, L.A.D. Fernandes, A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas, Rev. Pesqui. Em Geociências. (2007) 19–34.
- [106] W. H. Bragg, W. L. Bragg, The Reflexion of X-rays by Crystals, Proc. R. Soc. London A. 89 (1913).
- [107] P.V.C. Hough, Method and means for recognizing complex patterns, US 3069654, 1962.
- [108] The International Centre for Diffraction Data, (n.d.). <http://www.icdd.com/> (accessed April 6, 2016).
- [109] H.S.P. Figueiredo, Reutilização Catalítica de Biossorventes Suportados em Zeólitos,
-

- Universidade do Minho, (Dissertação de Mestrado), 2007.
- [110] A.J. dos S. Monteiro, Revestimentos Multicamada PVD com comportamento electrocrómico, Universidade do Minho, (Dissertação de Mestrado) 2005, n.d.
- [111] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939).
- [112] M. Vasilevskiy, I. Ferreira, Física dos Semicondutores - Fundamentos, Aplicações e Nanoestruturas, Almedina, Coimbra, 2006.
- [113] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties, Springer, 2010.
- [114] C.J. Tavares, S.M. Marques, T. Viseu, V. Teixeira, J.O. Carneiro, E. Alves, et al., Enhancement in the photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD-grown titanium dioxide thin films, *J. Appl. Phys.* 106 (2009).
- [115] L. Ward, The Optical Constants of Bulk Materials and Films, (Optics & Optoelectronics), IOP Publishing Ltd, Bristol, 1988.
- [116] M.V. Castro, L. Rebouta, P. Alpuim, M.F. Cerqueira, M. Benelmekki, C.B. Garcia, et al., Optimisation of surface treatments of TiO₂:Nb transparent conductive coatings by a post-hot-wire annealing in a reducing H₂ atmosphere, *Thin Solid Films*. 550 (2014) 404–412.
- [117] J. G.E. Jellison, Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities, *Thin Solid Films*. 313-314 (1998) 33–39.
- [118] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46.
- [119] Mark Fox, Optical properties of solids, Oxford University press, Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, 2001.
- [120] W.R. Thurber, The Hall Effect, (2011). http://www.nist.gov/pml/div683/hall_effect.cfm (accessed April 7, 2016).
- [121] R. Robert, S.M. Berleze, Teorema de van der Pauw, *Rev. Bras. Ensino Física.* (2007) 15–18. <http://sbfisica.org.br/rbef/pdf/060903.pdf>.
- [122] S. Sohn, Y.S. Han, Transparent Conductive Oxide (TCO) Films for Organic Light Emissive Devices (OLEDs), in: *Org. Light Emit. Diode - Mater. Process Devices*, 2011. <http://www.intechopen.com/books/organic-light-emitting-diode-material-process-and-devices/transparent-conductive-oxide-tco-films-for-organic-light-emissive-devices-oleds->

-
- [123] E.H. Hall, On a New Action of the Magnet on Electric Currents, *Am. J. Math.* 3 (1879) 287–292.
- [124] L.M.V. Gonçalves, *Microsistema Termoelétrico Baseado em Teluretos de Bismuto e Antimônio*, Universidade do Minho, (Tese de Doutoramento), 2008.
- [125] B. Beake, S. Goodes, S. Jones, R. Parkinson, N. Pickford, L. Roberts, et al., *Micromaterials NanoTest User Manual Version 2.0*, 2002.
- [126] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20.
- [127] “Standard test for microhardness of Materials”, ASTM Standard Test Method, E-384, Annual Book of Standards 3.01, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1989.
- [128] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 5.
- [129] V. Randle, Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing, *Mater. Charact.* 60 (2009) 913–922.
- [130] F. Grum, G.W. Luckey, Optical Sphere Paint and a Working Standard of Reflectance, *Appl. Opt.* 7 (1968) 2289–2294.
- [131] W.Theiss, Thin film analysis with SCOUT, (n.d.). http://www.mtheiss.com/?c=2&content=applications_scout (accessed April 8, 2016).
- [132] A.-L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [133] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [134] J.B. Hudson, *Surface Science: An Introduction*, JohnWiley & Sons, New York, 1998.
- [135] F.J. Humphreys, Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD), *Scr. Mater.* 51 (2004) 771–776.
- [136] V. Gupta, K. Sreenivas, Thin films and nanostructures: processing, properties and applications, in: *Zinc Oxide Bulk*, Elsevier, Amsterdam, 2006: p. 97.
- [137] X. Jiang, C.L. Jia, R.J. Hong, Microstructure dependence of ZnO:Al films on the deposition conditions and the surface morphology of silicon substrate, *J. Cryst. Growth.* 289 (2006) 464–471.
-

-
- [138] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, Control of preferred orientation for ZnO films: control of self-texture, *J.Cryst.Growth*. 130 (1993) 269–279.
- [139] J.-H. Lee, Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates, *J. Electroceramics*. 23 (2009).
- [140] J. Stryhalski, Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio, Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC (Tese de Doutorado), 2015.
- [141] Y.R. Park, E.K. Kim, D. Jung, T.S. Park, Y.S. Kim, Growth of transparent conducting nano-structured In doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2250–2254.
- [142] Zhe Chuan Feng, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume Two, Devices and Nano-Engineering, 1st ed., CRC Press, 2012.
- [143] T. de G. Conti, Obtenção e caracterização elétrica de filmes finos de SnO₂:Sb, Universidade Federal de São Carlos (Dissertação de Mestrado), 2011.
- [144] T. Kamins, Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 4357–4365.
- [145] L.M.N. Pereira, Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (Tese de Doutorado), 2008.
- [146] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, Electronic properties of chemically deposited polycrystalline silicon, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 377–382.
- [147] S.-Y. Chang, Y.-C. Hsiao, Y.-C. Huang, Preparation and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5416–5420.
- [148] R. Navamathavan, K.-K. Kim, D.-K. Hwang, G.-S. Kim, A nanoindentation study of the mechanical properties of ZnO thin films on (0 0 0 1) sapphire, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 464–467.
- [149] Z. Yun, W. Yue, W. Peng-Fei, L. Hong-Yu, W. Shou-Yu, Optical and Mechanical Properties of Transparent Conductive Al-Doped ZnO Films Deposited by the Sputtering Method, *Chinese Phys. Lett.* 29 (2012) 038103.
- [150] J. Muller, D. Balzar, R.H. Geiss, D.T. Read, R.R. Keller, Comparison of texture in copper
-

-
- and aluminum thin films determined by XRD and EBSD, Int. Cent. Diff. Data 2006 ISSN 1097-0002. (2006).
- [151] D. Abou-Ras, J. Gibmeier, G. Nolze, A. Gholinia, P. Konijnenberg, On the Capability of Revealing the Pseudosymmetry of the Chalcopyrite-Type Crystal Structure, Cryst. Res. Technol. 43 (2008) 234–239.
- [152] Mark D. Vaudin, Pseudosymmetry in EBSD Patterns, Microsc. Microanal. Microsc. Soc. Am. 11 (2005).